

FACULTÉ DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE DE NANCY

Année scolaire
1937-1938

THÈSE

pour

LE DOCTORAT EN PHARMACIE

présentée et soutenue le 9 Novembre 1937

par

VAILLAND Albert

Né le 31 Juillet 1911, à Nantes

Contribution à la Toxicologie du Plomb

*Le Candidat répondra, en outre, aux questions qui lui seront adressées
sur les diverses parties de l'enseignement*

Président de la thèse : M. DOURIS

Suffragants : { MM. MARCHAL
RICHARD

IMPRIMERIE NICOLAS
NIORT

—
1937

FACULTÉ DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE DE NANCY

Année scolaire
1937-1938

THÈSE

pour

LE DOCTORAT EN PHARMACIE

présentée et soutenue le 9 Novembre 1937

par

VAILLAND Albert

Né le 31 Juillet 1911, à Nantes

Contribution à la Toxicologie du Plomb

*Le Candidat répondra, en outre, aux questions qui lui seront adressées
sur les diverses parties de l'enseignement*

Président de la thèse : M. DOURIS

Suffragants : { MM. MARCHAL
RICHARD

IMPRIMERIE NICOLAS
NIORT

1937

PERSONNEL ENSEIGNANT

Doyen :

M. PASTUREAU, O , I , .

Assesseur :

M. LASSEUR, , I , .

Professeurs :

MM. DOURIS, I  ,  , 	Toxicologie.
PASTUREAU, O  , I  , 	Pharmacie chimique.
SEYOT,  ,  , I  , 	Histoire naturelle.
LASSEUR,  , I  , 	Microbiologie.
N...	Matière médicale.
N...	Chimie organique.
N...	Pharmacie galénique.

Chargés de cours magistraux :

M. MEUNIER	Pharmacie galénique.
Mlle FRANÇOIS	Matière médicale.
M. KAYSER.	Chimie Biologique

Chargés de cours :

MM. VERNIER. I 	Zoologie.
CORDEBARD,  , I 	Analyse chimique.
DONZELOT	Physique. Chimie minérale.
MARCHAL	Hydrologie.
RICHARD	Chimie organique.

Chefs de travaux :

MM. VERNIER, I 	Microbiologie et Parasitologie.
CORDEBARD,  , I 	Chimie et Analyse chimique.
STEIMETZ, 	Micrographie.
DONZELOT (chargé de travaux)	Physique.
RICHARD (chargé de travaux)	Pharmacie.
LASCÈVE (chargé de travaux)	Chimie biologique et Toxicologie.

Secrétariat :

M. TRIBOLET, I 	Secrétaire.
--	-------------

Doyen honoraire :

M. BRUNTZ, O  ,  , I  , O  ,  , 	Recteur de l'Université de Nancy.
--	-----------------------------------

M. P. Seyot, Doyen honoraire

Professeurs honoraires :

MM. GRELOT,  , I  , 	
BRUNTZ, O  ,  , I  , O  ,  , 	

Agrégé libre :

M. GIRARDET,  , I 	Chimie et Toxicologie.
--	------------------------

La Faculté a arrêté que les opinions émises dans les dissertations qui lui sont présentées doivent être considérées comme propres à leurs auteurs, et qu'elle n'entend ni les approuver ni les imputer.



A MON PÈRE

A MA MÈRE

en témoignage de ma reconnaissance.

A MA FEMME

A MES FILLES, MARIE-CLAIRE ET DANIELLE

A MON FRÈRE,

LE DOCTEUR PIERRE VAILLAND.

otorhino-laryngologiste
de la Faculté de Paris

A MES PARENTS, ET BEAUX-PARENTS

A MES AMIS.

1889
BIBLIOTHEQUE
MUSEE
NATURAL
HISTOIRE
NATURAL

A MONSIEUR LE DOCTEUR GUÉRITHAULT

Professeur de Matière médicale
à l'Ecole de Médecine et Pharmacie

Médecin en chef des Hopitaux de Nantes

Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de
ma profonde reconnaissance pour le dévouement
si sincère avec lequel il me guida dans
la réalisation de ce travail, dont il m'avait
inspiré l'idée.

A MON PRÉSIDENT DE THÈSE,

MONSIEUR LE PROFESSEUR DOURIS

Professeur de Toxicologie à la Faculté de Pharmacie de Nancy

en hommage de respectueuse reconnaissance
pour l'honneur qu'il a bien voulu me faire
en acceptant la présidence de cette thèse.

A MES JUGES,

M. MARCHAL

Chargé de cours d'Hydrologie
à la Faculté de Pharmacie de Nancy

M. RICHARD

Chargé de cours de Chimie organique
à la Faculté de Pharmacie de Nancy

Contribution à la Toxicologie du Plomb

Etude de l'action corrosive possible
des eaux d'alimentation traitées par
différents procédés de stérilisation
à l'intérieur des canalisations de
plomb.

CHAPITRE I

1. — **Historique.**
2. — **Actualité :** Action des eaux javellisées sur les canalisations de plomb.

Historique

La toxicologie du plomb a donné lieu à de très nombreuses recherches. Nous avons pensé apporter une contribution utile à cette question — une des plus importantes de la toxicologie.

Dès la plus haute antiquité, on trouve des descriptions d'indispositions dénommées différemment selon les auteurs, qui ne sont autres que le saturnisme : Hippocrate parle de colique et de paralysie, Nicandre, un siècle avant Jésus-Christ soupçonne le mal sans toutefois en connaître toutes les manifestations ; Pelse, Gallien, les médecins arabes et ceux du Moyen-Age relatent leurs hésitations devant les symptômes complexes de leurs patients.

Aujourd'hui deux catégories de saturnisme sont étudiées : le saturnisme aigu, produit par ingestion massive de plomb, et le saturnisme chronique, produit par ingestions répétées et prolongées de très petites doses de ce métal.

Absorbé à doses massives, le plomb détermine des manifestations morbides, rapidement mortelles. Ces cas sont à l'heure actuelle fort rares et résultent soit de méprises fatales, soit de tentatives criminelles (Moreau en cite cinq, Hugonnetq neuf), soit d'ignorance, tel le cas rapporté par Lacassagne, du terrassier qui avale une charge de grains de plomb, pour « se rincer ».

Ces intoxications sont du domaine de l'exception.

Très fréquentes au contraire, sont les manifestations du saturnisme chronique, résultant de l'ingestion de petites doses de plomb, qui s'accumulent dans l'organisme en donnant naissance à des altérations de différents organes, systèmes ou appareils. Les effets néfastes de cette intoxication se localisent indifféremment sur des points différents selon les prédispositions ou les résistances de l'individu intoxiqué.

Au siècle dernier, de nombreux auteurs se sont attachés à l'étude du saturnisme chronique. Parmi ces travaux, citons la thèse de MÈRET en 1804, celle de CANET. en 1825, celle de GRISOLLE en 1835 et le remarquable ouvrage de TAUQUEREL des PLANCHES en 1859.

A l'heure actuelle de nombreux travaux viennent enrichir nos connaissances sur le saturnisme chronique, mais si, par des mesures d'hygiène préventive nous sommes arrivés à supprimer le saturnisme chronique provoqué par l'industrie du plomb (fabriques d'accumulateurs, peintures à la céruse, etc...), nous en sommes encore à lutter pour éviter et dépister le saturnisme chronique d'origine hydrique, le plus nocif sans doute car le plus sournois de tous les saturnismes chroniques.

Nous connaissons le saturnisme hydrique depuis longtemps. M. le docteur DENECHÉAU d'Angers en trace rapidement l'historique que voici : (1)

« ... tel est le saturnisme hydrique, connu certes de tous
« temps, même de l'architecte romain Vitruve, et plus
« tard de Pline et de Gallien.

« Signalé en Allemagne, au Moyen-Age, remis en hon-
« neur de temps à autre, à l'occasion de manifestations
« plus saillantes, telle l'intoxication de la Famille d'Or-
« léans au château de Claremont relatée en 1849 par Gues-
« neau de Mussy, telles les épidémies à bord de navires
« distillant leur eau dans des appareils riches en plomb.

(1) Denecheau. Bulletin Médical. N° 47 page 777. 21 novembre 1936.

« Il est particulièrement fréquent depuis qu'un peu partout on installe pompes et longs tuyaux et surtout le service d'eau dans des agglomérations souvent peu nombreuses, avec débit minime et stagnation prolongée dans ces conduits.

« Les faits relevés à Arcachon, en 1901 et aussi à Trélazé près d'Angers (D^r Lepage), là même où trente ans plus tard nous devons observer deux cas, puis à Vitré l'année suivante, à Saïgon en 1904, dans le Limouzin en 1913, à Nantes et en Vendée avec Gendron en 1926, puis Picard en 1934 et 1935, à Leipzig, à Rennes avec Pellé et Artus, enfin les nôtres en Anjou étagés de 1929 à 1936, en sont une preuve ».

Le saturnisme chronique d'origine hydrique est et restera longtemps une question d'actualité. De nombreux travaux restent à faire, car aux causes déjà connues viennent s'en ajouter chaque jour de nouvelles, telle l'action des eaux javellisées sur les canalisations de plomb, dont l'étude fait l'objet d'un chapitre suivant.

Actualité

Action des eaux javellisées sur les canalisations de plomb

Le saturnisme chronique d'origine hydrique a été mis en cause récemment dans un vaste conflit, véritable « querelle des Modernes », dont voici les origines :

Au cours de ces dernières années, l'hygiène urbaine a fait un grand progrès en stérilisant les eaux de boisson distribuées par canalisations ; mais, en parcourant les travaux parus sur les procédés de stérilisations de ces eaux, on est frappé par la divergence des opinions :

Certaines villes, adoptant les conclusions de quelques auteurs (Professeur ROUX, directeur de l'Institut Pasteur, KLING, directeur du Laboratoire municipal de Paris, DIENERT et ETRILLARD, savants bactériologistes, D^r LAMARQUE, etc...) utilisent l'ozone.

D'autres, au contraire, suivant les conseils de M. BU-NAU-VARILLA, du D^r TECHOUEYRES, du D^r GOUJON, du Professeur DUBREUIL, et suivant l'exemple des grandes cités étrangères (Londres, New-York, Berlin) adoptent le chlore, à différentes doses.

Bien que cela ne soit pas absolument dans le cadre de nos recherches, il nous a semblé intéressant de rassembler ici côte à côte les arguments présentés par les fervents de l'ozone d'une part, et par ceux du chlore, d'autre part. Nous allons voir que la question qui nous préoccupe : celle du plomb dans les eaux de boisson est utilisée par les partisans de l'ozonisation pour condamner le chlore.

CE QUE DISENT LES PARTISANS DE L'OZONE

La javellisation chloroforme les microbes putréfiants et épargne les germes sporulés sur lesquels elle ne possède aucune action.

L'eau de la Marne, quand elle est claire renferme 80 à 100 germes au centimètre cube. L'addition de 0,5 milligrammes de chlore y laisse subsister quelques germes.

Après une petite pluie, on compte 200 à 300 germes au centimètre cube et il faut au moins 3 milligrammes de chlore pour stériliser l'eau. Quand l'eau est très trouble, le nombre des germes passe aux environs de 2.000 et après traitement avec 3 milligrammes de chlore, il reste environ 40 germes (1).

Faire boire en permanence à toute une population de l'eau additionnée d'un poison violent et aussi stable que le chlore constitue une méthode barbare dont l'emploi devrait être interdit en France (3).

CE QUE DISENT LES PARTISANS DU CHLORE

En 1916, les expériences ordonnées par le soussigné au laboratoire de la deuxième armée à Bar-le-Duc, révélèrent la destruction de tous les colibacilles avec un décimilligramme de chlore par litre (2).

Avec le chlore on utilise une substance faisant partie essentielle des éléments nécessaires à la vie. L'homme ne doit-il pas avoir de l'acide chlorhydrique dans l'estomac pour digérer la viande ? Une solution à 8 pour 1000 de chlorure de sodium ne peut-elle pas être injectée dans les veines pour reconstituer le sang dans une hémorragie ?

Le chlore est donc bien un élément intimement lié à la vie et à son origine

(1) Lamarque, d'après un travail de Dienert. In. Gaz. Hebd. des Sc. Méd. de Bordeaux, p. 519 n° 33, 1933.

(2) Bunau-Varilla. *Siècle Médical*. 1^{er} Octobre 1935.

(3) Lamarque, même bibliographie que ci-dessus, p. 516.

L'ozonisation n'apporte dans l'eau aucun élément étranger préjudiciable à la santé des personnes appelées à en faire usage. Au contraire par suite de la non augmentation de la teneur en nitrate et de la diminution considérable de la teneur en matière organique, les eaux soumises au traitement par l'ozone sont moins sujettes aux pollutions ultérieures et sont, par suite, beaucoup moins altérables (1).

—
Frappés des inconvénients que présentent les doses normales de chlore,

même Ne peut-on pas, par suite, supposer que, en dehors de son action antiseptique dans l'eau de boisson, il exerce sur l'homme, consommant l'eau qu'il a purifié, une action de relèvement de l'énergie vitale ?

... Si le chlore, élément vitalisant par excellence, peut être considéré comme capable d'accomplir de pareils rehaussements de la vitalité (diminution de la mortalité infantile de 20 à 30 o/o à Lyon, Bar-le-Duc, Reims, 43 o/o à Carcassonne) ne peut-on concevoir que l'air ozonisé fasse exactement le contraire ? L'air ozonisé n'introduit-il pas dans l'eau un élément nocif, poison du système nerveux, qui abaisse la résistance vitale alors que le chlore lui apporte un tonique réconfortant ?... en pratique, pas d'ozonisation sans production d'acide nitrique ou d'acide nitreux. Or, si l'on ouvre le traité de pharmacodynamie d'Hugounnenq et Florence, on trouve, page 110 que Schmiedeberg et S. Harnack, en combinant l'acide nitreux avec la choline, substance répandue dans toutes les substances de l'être vivant, ont constitué la nitrosocholine, substance qui est, comme le curare, un poison du système nerveux du cœur et qui provoque la mort en arrêtant les pulsations cardiaques (2).

—
Si des rayons Ultra-Violets existent comme je le suppose, ils pénétreront à

(1) Professeur Roux. Annales de l'Institut Pasteur.

(2) Bunau-Varilla. Le Siècle Médical, 1^{er} décembre 1933.

certain auteurs ont cherché à lancer des procédés fantaisistes dans lesquels le chlore n'intervient qu'à doses infinitésimales et conserve, malgré cela, son action microbicide. Ces auteurs n'ont pas hésité à affirmer que les matières organiques traitées par l'hypochlorite émettaient des radiations abiotiques qui assuraient leur stérilisation.

Le malheur est que ces radiations n'ont jamais existé que dans leur imagination.

Une note présentée à l'Académie des Sciences par le Docteur Roux, directeur de l'Institut Pasteur, Président du Conseil supérieur d'hygiène publique de France, dans la séance du 26 septembre 1927, au nom de MM. Dienert et Etrillard, les savants bactériologiques, en conteste d'une manière absolue l'existence (2).

travers la paroi d'un tube de quartz plongé dans le milieu où agit l'hypochlorite. Si nous y mettons une dilution microbienne, ces rayons ultraviolets viendront manifester leur présence en détruisant un certain nombre de colibacilles.

Le Dr Techoueyres réalisa l'expérience et fit 77 vérifications. Ces expériences eurent le plus grand succès : environ 30 o/o en moyenne de colibacilles disparurent, avec un dispositif ingénieux du Professeur Techoueyres et 24 o/o avec un autre.

Elles furent l'objet d'une communication de MM. P. Bunau-Varilla et E. Techoueyres à l'Académie des Sciences, présentée par l'illustre Maître de l'atomistique, Jean Perrin, le 25 mai 1925.

Ultérieurement, d'autres savants montrèrent l'existence des Ultra-violets d'une manière différente, soit dans une réaction identique à celle de la verdu-nisation, soit dans une réaction analogue. En 1927, une communication à l'Académie des Sciences de M. Mallet montra comment on peut rendre sensibles aux yeux, grâce à l'esculine, les U.-V. dégagés par la réaction de l'hypochlorite de soude sur de l'urée ou de l'albumine (1).

(1) Bunau-Varilla. *Le Siècle Médical*. 1^{er} Octobre 1935.

(2) Lamarque. *Gazette Hebdomadaire des Sciences Médicales de Bordeaux*. p. 518, n° 33, 1933.

Statistiques. (1).

La javellisation diminue la mortalité typhique, mais elle augmente la morbidité.

Fièvre typhoïde et paratyphoïde

Paris

Morbidité (10 mois)	Mortalité (10 mois)
1930 : 501 cas	1930 : 91 cas
1932 : 684 cas	1932 : 64 cas

Communes de la Seine

Morbidité (10 mois)	Mortalité 10 mois)
1930 : 351 cas	1930 : 51 cas
1932 : 361 cas	1932 : 29 cas

Statistiques (2).

1) Bienfaits du chlore :

Paris

avant verdunisation :

de 1925 à 1929: 159 décès typhiques
par an.

après verdunisation :

de 1932 à 1934: 81 décès t. par an
soit 49% de réduction.

Lyon

mortalité *générale* pour 1000 habitants
et par an :

avant verdunisation :

de 1924 à 1927 : 15,6

après verdunisation :

de 1930 à 1934 : 10,6

2) méfaits de l'ozone :

Moyenne annuel des décès typhiques
par 100.000 habitants.

a) *Villes ozonisées (1926-1929)*

Nice..... 14,9

Brest..... 10,26

Lorient..... 10,82

St-Brieuc 36,50 moyenne; 16,69

Avignon..... 17,60

Toulouse 20,6

b) *Villes ne purifiant pas leur eau*

moyenne de 49 villes ne purifiant pas
leur eau en 1929..... 9,2

réparties ainsi :

16 villes de plus de 100.000 hab : 10,8
(Paris non comprise)

(1) Dr Goujon. Le problème hygiénique de l'eau. Rapport 1891 annexé à la deuxième séance du 18 Mai 1933 rédigé au nom de la Commission d'Hygiène de la Chambre des Députés.

(2) Bunau-Varilla. Lettre adressée à MM. les Membres du Sénat. In. Presse Médicale, 15 septembre 1935.

14 villes de 70.000 à 100.000 h. : 6,1
 10 villes de 50.000 à 70.000 h. : 10,9
 9 villes de 50.000 à 100.000 h.
 de la Seine, plus Versailles,
 Paris non comprise : 4,2

c) *Villes utilisant le chlore*

	1927	1928	1929
Londres.....	0.7	1.1	1.0
107 villes anglaises	0.7	1	0.9
Berlin.....	0.6	0.5	0.9
49 villes allemandes	0.9	1.1	0.9
New-York.....	1.2	1.3	1.1
Boston	1.1	0.6	1.7

La javellisation produit l'attaque certaine des tuyaux de plomb. (1)

Nous avons réalisé deux sortes d'expériences : Dans un premier cas, nous avons établi une circulation continue durant 10 heures, de cinquante litres d'eau javellisée à 5 décimilligrammes de chlore par litre dans un tuyau de plomb neuf de 3 centimètres de section et de 5 mètres de longueur. L'analyse nous a révélé la présence de 3 décimilligrammes 2 de plomb par litre.

Réalisant la même expérimentation avec des tuyaux de plomb usagés de même section et de même longueur, l'analyse nous a révélé la présence de 1 milligramme 4 de plomb par litre.

La javellisation d'une eau même à

(1) Lamarque gaz. Hebd. de Sc méd. de Bordeaux, p. 520. N° 33. 1933.

doses normales produit une attaque des tuyaux de plomb.

En outre, lorsqu'il s'agit de tuyaux usagés, la javellisation produit un véritable coup de balai à l'intérieur des tuyaux en effectuant une solubilisation immédiate de tous les enduits hydrocarbonatés protecteurs

Le chlore, sous quelque forme que ce soit, ne doit jamais être considéré que comme un procédé de fortune, ainsi qu'il est nettement dit par les professeurs Chantemesse et Roux. La supériorité de l'ozonisation sur la javellisation est nettement établie. (2).

Conclusion. (1)

Les statistiques proclament la bienfaisance du chlore et la malfaisance de l'ozone ; la loi pour la protection de la santé publique doit donc s'inspirer de ces constatations et :

- 1° Interdire l'usage de l'ozonisation pour la purification des eaux.
 - 2° Prescrire l'usage de la verdunisation partout où l'eau présente des pollutions collobacillaires.
-

Ainsi, l'accord est loin de régner, et M. L. P. (3), relativement aux articles de MM. Bunau-Varilla et Lamarque, dont nous venons de donner quelques extraits, conclut avec raison :

Il est regrettable que les hygiénistes ne se mettent d'accord sur la parfaite innocuité des procédés qu'ils préconisent, avant d'imposer à des populations urbaines extrêmement denses des pratiques qui peuvent avoir une répercussion à longue échéance sur leur santé ; il faudrait qu'ils soient absolument sûrs de ce qu'ils font.

(1) Bunau-Varilla. *Siècle médical*. 1 décembre 1933.

(2) Lamarque. *Gaz Hebd. des Sc. Méd. de Bordeaux*. N° 34. 1933.

(3) Dr L. P. *Les archives du droit médical et de l'hygiène*. 1^{er} avril 1934.

Pour répondre au vœu de M. le D^r L. P. nous allons essayer d'apporter une contribution précise au problème posé par M. le D^r Lamarque : après une étude rapide des expériences déjà réalisées avec des tuyaux de plomb, bien avant l'application de la javellisation nous reprendrons celles de M. Lamarque, et nous étudierons comment se comportent dans les canalisations de plomb des eaux traitées par les diverses méthodes de stérilisation actuellement employées : la javellisation, la verdunisation, l'ozonisation, le traitement par le sulfate d'alumine, le perchlorure de fer, la chloramine.

Avant d'aborder ce chapitre, nous croyons utile d'étudier les différentes méthodes de recherche et de dosage du plomb, nous en déduirons quelle est la méthode la plus pratique pour rechercher et doser le plomb dans les eaux de boisson.

CHAPITRE II

METHODES DE RECHERCHE ET DE DOSAGE DU PLOMB.

I. — Méthodes de recherche.

- 1) Méthodes chimiques
 - a) précipitation par H^2S
 - b) Réactions à l'Hématéïne
 - c) Recherche des traces de plomb dans l'eau, méthode de M. R. Douris.
- 2) Méthode microchimique.

II. — Méthodes de dosage.

- 1) par voie humide
 - a) par précipitation à l'état de sulfure de plomb.
 - b) dosage colorimétrique de Fauconnier.
 - c) par précipitation de sulfate de Pb
 - d) par solution titrée de ferrocyanure de potassium.
 - e) d'après Alexander et Low.
- 2) par voie sèche
 - a) par pesée de sulfate de plomb
 - b) par calcination et addition d'acide sulfurique.
- 3) Dosage électrolytique.
Recherches personnelles : dosage électrolytique par une méthode nouvelle.
- 4) Dosage par la réaction à la dithizone.
Etude critique de ce procédé.
- 5) Méthodes proposées pour le dosage du plomb dans l'eau.

CONCLUSION.

Méthode préconisée pour le dosage du plomb dans l'eau.

Méthode rapide pour le dépistage des eaux saturnines.

Les Méthodes de Recherche

I. — Méthodes chimiques

a) Précipitation par H_2S

Le méthode chimique classique consiste à rechercher le plomb par la formation de son sulfure en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré d'abord à froid puis à chaud dans la liqueur acidifiée.

Si le précipité est noir et insoluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque, la liqueur contient soit du plomb, soit du cuivre, soit du mercure, soit du bismuth.

Le plomb sera alors caractérisé par la formation de son sulfate blanc par addition d'acide sulfurique pur.

Cas particulier de la recherche du plomb par cette méthode dans une eau de boisson.

Voici la technique décrite par M. A. LABAT utilisée dans l'armée pour la recherche rapide du plomb dans l'eau de boisson. Cette technique, soigneusement étudiée pour unir la simplicité et l'exactitude, a été empruntée aux travaux de Denigès, de Kohn-Abrest, de Fauconnier et de Léonardon.

Dans un tube à essai, mesurer 10 cc. d'eau, ajouter dix gouttes d'acide acétique dilué au dixième, un cm cube de solution à dix ou douze grammes par litre de cyanure de potassium (pour empêcher la formation possible de

sulfure de cuivre) et deux à trois gouttes d'une solution à cinq pour cent de monosulfure de sodium (1).

La présence du plomb se manifeste par la formation de sulfure de plomb.

NOTA. — Cette réaction permet le dosage du plomb par la méthode de Fauconnier ; nous le verrons plus loin, au chapitre des dosages.

REMARQUE. — La présence du mercure et celle moins vraisemblable de bismuth peuvent fournir des erreurs en ce qui concerne la détermination du toxique. L'emploi du chromate de potassium peut permettre de s'assurer si le sulfate noir obtenu est celui du plomb ou celui du mercure.

L'emploi de l'iodure de potassium peut aussi permettre cette différenciation. La solution au dixième de ce réactif donne un trouble net d'iodure de plomb pour une dose de 0 g. 05 de plomb par litre d'eau. Dans les mêmes conditions, même à la concentration de 0 g. 10 par litre, le mercure ne fournit aucun trouble.

Rôle du cyanure de potassium.

Dans la réaction ci dessus, il est écrit entre parenthèse que le cyanure de potassium empêche la formation possible du sulfure de cuivre.

(1) L'usage du sulfure de sodium est commode, car ce sel cristallisé se conserve bien en flacons hermétiquement clos et qu'il est facile d'en préparer extemporanément la solution à cinq pour cent. On peut aussi employer un courant d'hydrogène sulfuré, produit dans un tube à essais muni d'un petit tube de dégagement par action de l'acide chlorhydrique sur quelques fragments de sulfure de fer.

Enfin, on peut utiliser le mélange inaltérable suivant :

Paraffine râpée 25 grammes

Soufre en poudre 15 grammes

On en met dans un tube à essais sur une hauteur de quatre centimètres environ. En chauffant lentement, en commençant par la partie supérieure, il se fait un vif dégagement d'hydrogène sulfuré. Dès qu'on laisse refroidir, le dégagement s'interrompt. (Gfeller et Schœfer).

Le cuivre en effet peut très bien se trouver en compagnie du plomb dans les eaux de boisson, particulièrement lorsque cette eau a circulé dans des canalisations urbaines. Or, le cuivre précipite par l'hydrogène sulfuré en donnant un sulfure noir sensiblement identique à celui du plomb. Il est donc de toute nécessité soit d'éliminer le cuivre, soit de le rendre imprécipitable et c'est cette dernière méthode que l'on applique. L'addition de cyanure de potassium transforme les sels de cuivre en cyanure de cuivre, lequel n'est pas précipitable par l'hydrogène sulfuré. Le plomb par contre reste entièrement précipitable.

Pratiquement nous avons trouvé que 215 grammes de cyanure de potassium neutralisent 200 grammes de sulfate de cuivre cristallisé. Nous avons opéré ce dosage volumétriquement, en utilisant des solutions à 1 pour 1000. L'essai à la touche, avec une solution de monosulfure de sodium pour indicateur, ne nous ayant pas donné satisfaction, nous avons versé à plusieurs reprises de 20 à 22 centimètres cubes de solution de cyanure de potassium dans 20 centimètres cubes de la solution de sulfate de cuivre jusqu'à ce que, en fin d'opération, la liqueur obtenue ne précipite plus par addition de quelques gouttes de l'indicateur.

L'addition d'un centimètre cube de solution à 1 pour 100 de cyanure de potassium dans dix centimètres cubes d'eau masque donc la présence du cuivre jusqu'à concurrence de 0 gr. 093 de sulfate de cuivre, soit 0 gr. 0235 de Cu.

Sensibilité

Pour rechercher la sensibilité de cette réaction, nous avons fait une solution d'acétate de plomb pur et sec à 0,183 pour 1000 ce qui correspond à une solution étalon contenant 0 gr. 1 de plomb par litre.

En faisant la réaction précédente sur des tubes contenant des solutions de plomb de moins en moins concentrées, nous avons trouvé que, pour un volume de 10 centi-

mètres cubes, la coloration brune du sulfure de plomb colloïdal n'est visible que pour des concentrations supérieures ou égales à 0 milligramme 02 pour 10 soit 2 milligrammes pour mille.

En opérant sur un volume plus grand : 100 cmc par exemple, il faut une concentration de 0 mg. 4 pour mille et le maximum de sensibilité semble être obtenu en opérant sur un demi-litre car il est possible dans ce cas de déceler un dixième de milligramme, soit une concentration de 0 milligramme 2 par litre (à condition que les solutions soient limpides avant la réaction).

b) Réaction à l'hématéine

M. R. DOURIS (1) indique l'hématéine comme réactif des petites quantités de plomb.

L'hématéine pure se présente sous la forme de poudre cristalline brune, soluble dans l'eau distillée à la dose approximative de 0 gr. 50 pour 100 en donnant une belle coloration rouge sang.

C'est avec cette solution aqueuse à 0,5 pour cent que nous avons réalisé nos essais de coloration en en mettant cinq gouttes pour cinq centimètres cubes de liqueur environ.

Voici les résultats obtenus :

Avec les solutions *acides* : virage au *jaune* (solutions utilisées : ac. chlorhydrique, ac. azotique, ac. acétique, ac. lactique).

Avec les solutions *alcalines* : virage au *rose-cerise* (solutions utilisées : ammoniaque, lessive de soude, bicarbonate de soude).

Avec les sels neutres de certains métaux : *Plomb, cuivre, fer, zinc* : virage au *bleu-violet*.

Avec les sels neutres d'autres métaux : *Argent, mercure, manganèse, baryum, sodium, potassium* : *aucun virage*.

(1) R. Douris. Toxicologie Moderne. Vigot édit. 1935.

La réaction à l'hématéïne est sensible aux traces de cuivre, de fer, de zinc.

Sensibilité avec les sels de plomb.

En utilisant une solution titrée d'acétate de plomb nous avons obtenu des réactions positives, c'est-à-dire un virage au bleu de la solution aqueuse rouge d'hématéïne, avec des solutions renfermant au moins 4 milligrammes de plomb par litre.

La réaction est très nette au-dessus de 10 milligrammes par litre. Elle est visible de 10 à 4 milligrammes par litre, mais devient invisible pour 2 milligrammes par litre.

La limite de sensibilité est donc voisine de 4 milligrammes par litre.

c) Recherche de traces de plomb dans l'eau. (Méthode de M. R. Douris).

Evaporer 100 cc. d'eau, faire digérer le résidu à deux reprises avec chaque fois 10 cc. d'acétate d'ammonium au dixième. Filtrer, faire passer un courant d'hydrogène sulfuré à chaud, recueillir le précipité qui peut être du sulfure de plomb ou du sulfure de mercure.

Le laver sur le filtre à l'eau bouillante, le faire dissoudre dans une capsule en porcelaine à l'aide de 2 cc. d'acide azotique au quart, évaporer doucement à siccité ; calciner très modérément pour chasser l'acide azotique sans décomposer l'azotate formé. Au résidu froid, ajouter une ou deux gouttes d'iodure de potassium en solution au dixième ; précipité jaune en présence de plomb, ajoutez alors un centimètre cube d'eau, une goutte d'acide acétique. Transvasez dans un tube à essai ; chauffez à ébullition. Le précipité se dissout à chaud pour reparaitre à froid avec l'aspect d'ondes soyeuses jaunes caractéristiques de l'iodure de plomb.

(1) R, Douris. Toxicologie moderne. Vigot Frères édit. p. 295 1935.

II. — MÉTHODE MICROCHIMIQUE

Caractérisation du plomb par la méthode de M. DENIGÈS

Voici la technique de la méthode d'identification du plomb par trois tests cristallins successifs, exposée par M. DENIGÈS (1).

Mettre sur une lame de verre une parcelle de masse extrêmement faible (0,1 milligramme environ) ne dépassant pas tout au plus le volume d'un petit grain de sable et, autant que possible, réduite en poudre très fine, de la combinaison plombique, soluble ou insoluble dans l'eau (sauf le cas du sulfure qui sera examiné plus loin), qu'on doit soumettre à l'essai.

La délayer, en l'écrasant s'il y a lieu, à l'aide d'un agitateur de verre dans une gouttelette de bromure de potassium en solution à 50 pour 100. Porter au centre de la préparation l'extrémité de l'effilure d'un agitateur de verre préalablement plongé, d'une longueur d'un centimètre environ, dans de l'acide sulfurique dilué au dixième (cette effilure devra être cylindrique et non étirée en pointe aiguë ; sa longueur sera au moins de deux centimètres et son diamètre de 1 millimètre à 1 millimètre et demi).

Homogénéiser encore en se servant du même agitateur la préparation, qui s'éclaircit généralement après cette opération et au centre de laquelle on porte — sans agiter cette fois — une gouttelette d'eau de l'importance, *au moins*, de la première (celle de Brk) et on laisse diffuser.

En l'examinant alors, au microscope, sans couvrir d'une lamelle — c'est-à-dire à un grossissement ne dépassant pas 250 de diamètre — on l'aperçoit bientôt garnie de lamelles hexagonales, incolores, de bromure de plomb provenant de la dissociation hydrique du bromure double

(1) Denigès. « Bulletin des travaux de la Société de Pharmacie de Bordeaux. 67^e année t. IV. 1929. »

de plomb et de potassium, soluble dans un excès de Brk, qui avait d'abord pris naissance.

Ce résultat obtenu, une gouttelette d'iodure de potassium en solution à 50 pour 100 est mise en contact avec le centre du liquide qu'on vient de regarder et on laisse de nouveau diffuser. Au bout de quelques instants, l'examen microscopique, pratiqué toujours sans lamelle, montrera — parsemant les champs examinés — des faisceaux ou des oursins aiguillés, devenant de plus en plus nombreux, formés d'iodure de plomb et de potassium.

Enfin, aux extrémités d'un même diamètre de la préparation, on dépose deux fines gouttelettes d'eau, qui, pénétrant latéralement et lentement, par diffusion, dans le liquide ambiant, déterminent des trainées jaunes formées de nombreuses lamelles hexagonales, de dimensions variées, d'iodure de plomb résultant de la dissociation hydrique de l'iodure double.

Les oxydes de plomb : litharge ou massicot, minium, bioxyde de plomb, les phosphates, arsénates, chromates, molybdates, le sulfate, le borate, le carbonate, le chlorure, l'oxychlorure, le bromure, l'iodure lui-même et, en général, toute autre combinaison soluble ou insoluble du plomb (sauf le sulfure) sont justiciables de ce traitement.

Dans le cas du sulfure, on délaie la prise d'essai dans l'acide chlorhydrique, on évapore à siccité à une douce chaleur, on recommence une deuxième fois ce traitement puis le résidu sec final est traité suivant la technique générale précédemment indiquée, mais en ayant soin de mettre la première gouttelette d'eau dissociante en contact latéral en non central avec la préparation, puis de déposer, ensuite, la gouttelette d'iodure de potassium à 50 o/o à l'extrémité opposée de celle où aura, précédemment, agi la gouttelette d'eau.

Quant à la seconde gouttelette d'eau, devant amener la dissociation des aiguilles d'iodure double, on la mettra ensuite, en contact latéral avec celle de l'iodure de potassium à 50 o/o dans laquelle elle pénétrera lentement, par diffusion.

Cette variante (contact latéral de IK et de $H^2 O$) est aussi à conseiller de préférence, dans le cas des combinaisons plombiques solubles.

Dans tous les cas, le mélange préalable avec une très fine gouttelette d'acide sulfurique au dixième ne doit pas être oublié.

Cette méthode de caractérisation du plomb, décrite par M. DENIGÈS est très sensible et, par ses trois tests cristallins successifs, parfaitement caractéristique.

Cependant, même en suivant à la lettre les indications de M. DENIGÈS, il arrive que l'on n'obtienne pas la première cristallisation : celle du bromure de plomb en lamelles hexagonales incolores.

C'est que cette première cristallisation nécessite une juste répartition des éléments en présence et l'on n'arrive pas toujours au premier essai à satisfaire cette condition.

Il est d'abord absolument nécessaire de n'utiliser qu'une parcelle du sel de plomb. Nous avons opéré avec du nitrate de plomb et c'est un fragment d'un volume sensiblement égal à la dixième partie d'une tête d'épingle qu'il faut pulvériser sur la lame.

Puis, si l'on ajoute une goutte de solution de bromure de potassium à 50 o/o avec un compte-goutte officinal tenu verticalement, c'est une véritable petite goutte d'acide sulfurique dilué au dixième qu'il faut mélanger à la préparation. Nous avons toujours obtenu de beaux cristaux de bromure de plomb en plongeant l'agitateur décrit par M. DENIGÈS d'une longueur de trois centimètres dans l'acide dilué et en le reportant aussitôt au centre de la préparation.

Si l'on ajoute alors la goutte d'eau dissociante — qui, ne l'oublions pas, doit être plus grosse que celle de BrK — et, pour cela, il suffit de tenir le même compte-goutte presque horizontal, — au milieu de la préparation, on voit se produire en quelques secondes un louche blanc cristallin qui présente au microscope l'aspect de la figure 1.

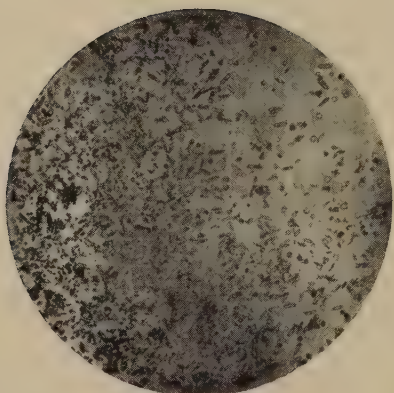


Fig. 1

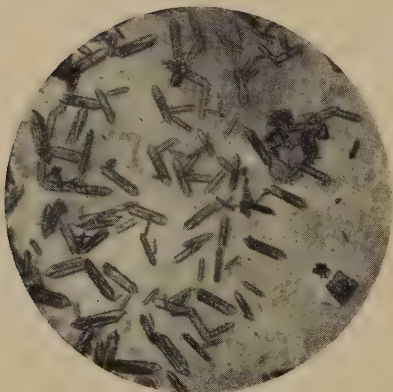


Fig. 1 bis

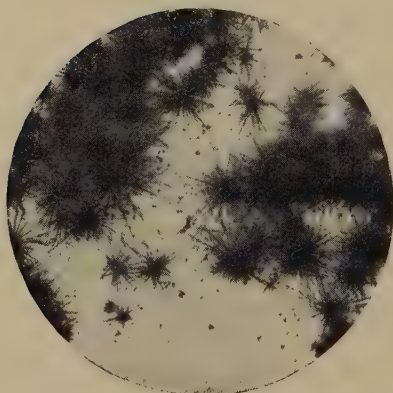


Fig. 2

On distingue sur cette photographie des cristaux incolores, les uns parfaitement hexagonaux, les autres allongés, mais à six faces : C'est le bromure de plomb.

Si l'on ajoute la goutte d'eau latéralement à la préparation, ce que M. DENIGÈS recommande pour le nitrate de plomb (soluble dans l'eau) ; il se forme au voisinage de la zone de diffusion des cristaux irrégulièrement hexagonaux plus gros que dans le cas précédent, comme on le voit sur la photographie 1 bis.

Dès lors, ce résultat acquis, nous pouvons poursuivre sans crainte la technique de M. DENIGÈS : les deux autres cristallisations sont automatiques à la suite de la première ; mais nous insistons sur le fait qu'il est préférable de ne pas chercher à obtenir les deux dernières cristallisations, si la première n'a pas été parfaitement nette.

Avec la goutte d'iodure de potassium à 50 o/o, centrale ou latérale, on obtient

des magnifiques aiguilles groupées en oursins dont la photographie n° 2 donne un aspect typique.

En examinant d'autres champs on trouvera peut-être des cristaux jaunes d'iodure de plomb, surtout si, lors de l'addition de la goutte d'iodure de potassium, on a remarqué des traînées jaunes, ce qui se produit lorsque la goutte d'eau précédente a été copieuse.

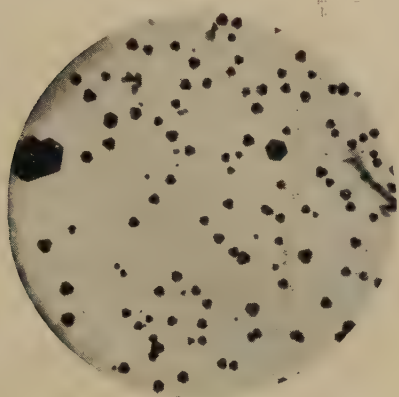


Fig. 3

utilisé pour ces clichés des plaques LUMIÈRE type MICRO, dont la sensibilité ne s'étend pas au jaune (grossissement : 100 diamètres).

Cette méthode est excellente pour caractériser le plomb dans un corps solide : poudre, cristaux, sels, etc... mais, à notre avis, elle n'est pas utilisable pour la recherche du plomb dans les eaux de boisson.

Si l'on opère directement sur une goutte, la réaction n'est positive que pour des concentrations voisines de un gramme par litre. Il faut donc nécessairement concentrer l'eau et de nombreuses expériences nous ont prouvé que la réaction était négative sur le résidu de l'évaporation d'un litre d'eau où nous avons pourtant dissous des traces de plomb donnant une réaction fortement positive.

Le triple test microcristallin de Denigès pourra nous être très utile, pour affirmer la présence du plomb dans un précipité où nous le soupçonnons, si la réaction est positive, *mais il faudra bien se garder de dire qu'il n'y a pas de plomb, si la réaction est négative.*

Si on n'en trouve pas, une goutte d'eau les fera apparaître. Ils sont généralement plus nombreux et moins gros que sur la photographie n° 3.

Remarquer sur cette dernière photographie que la couleur jaune des cristaux d'iodure de plomb n'impressionne pas les plaques photographiques. Nous avons

Méthodes de Dosage

I. — Dosages par voie humide

a) Procédé par précipitation à l'état de sulfure de plomb

La solution est traitée par un courant d'hydrogène sulfuré. Le précipité se dépose, on vérifie que la liqueur décantée ne précipite pas par l'hydrogène sulfuré et le précipité de sulfure de plomb est rassemblé sur un filtre et calciné, en ajoutant une pincée de soufre et en faisant passer un courant d'hydrogène.

Ce procédé est délicat en raison de la volatilité du sulfure de plomb.

b) Dosage colorimétrique de Fauconnier (1)

Ce dosage est basé sur le fait que le sulfure de plomb, lorsqu'il se forme en solution très étendue, reste quelques temps à l'état colloïdal et forme une coloration brune qu'il est facile de doser colorimétriquement.

Au-delà de 0 g. 01 de plomb par litre, le titrage par cette méthode cesse d'être exact car le sulfure de plomb formé tend à flocculer. Il sera donc nécessaire, dans ce cas, de diluer convenablement la solution de plomb.

Le dosage s'effectue en traitant l'eau et une gamme étalon dont nous allons donner la composition par dix gouttes d'acide acétique au dixième, 0,5 centimètres cube de solution de cyanure de potassium à 10 % et 0,5 cen-

(1) In : Barthe. Toxicologie chimique. Vigot édit. p. 197 ; 1918.

timètre cube de solution fraîche de monosulfure de sodium à 5%.

La réaction se fait dans des tubes à essai, sur 20 centimètres cubes d'eau et sur autant de la gamme étalon dont voici la composition :

N°	Solution étalon de Pb à lp. 1000	eau dist.	KCN cc	SNa2 cc	Pb, p. 1000 g
1	2 cc	18 cc	0,6	0,5	0,001 g
2	4 cc	16 cc	0,5	0,6	0,002 g
3	6 cc	14 cc	0,5	0,5	0,003 g
4	8 cc	12 cc	0,5	0,5	0,004 g
5	10 cc	10 cc	0,6	0,5	0,005 g

La solution étalon de plomb à 1 pour 1000 est obtenue par dissolution dans un litre d'eau distillée de 1 g. 83 d'acétate de plomb pur et sec.

c) Procédé par précipitation de sulfate de plomb.

La prise d'essai est additionnée de deux fois son volume d'alcool et d'acide sulfurique au dixième jusqu'à excès. On abandonne au repos à froid, le précipité est lavé, desséché à l'étuve. Le filtre et le précipité sont calcinés puis on dose par pesée. Lorsque la prise d'essai renferme des corps précipitables par l'alcool, on opère en milieu moins alcoolisé et on ajoute un excès d'acide sulfurique.

Lorsque la prise d'essai renferme un azotate ou de l'acide azotique libre, il faut les éliminer, (la prise d'essai est additionnée d'acide sulfurique et évaporée à siccité.)

La seule incompatibilité est la présence du baryum, du calcium ou du strontium.

C'est ce procédé que J. OGIER (1) recommande pour le dosage du plomb dans l'urine. Voici ce qu'il dit :

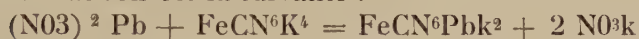
Le dosage à l'état de sulfate est le procédé le plus rapide et le meilleur. Le métal est d'ordinaire en solution azotique résultant par exemple du traitement par l'acide

(1) J. Ogier. Traité de Chimie toxicologique. Tome 1 pages 705 706. 2^eédit. Dion Paris, 1924.

nitrique du précipité obtenu par l'hydrogène sulfuré ; quelquefois en solution chlorhydrique(1). On chasse l'excès d'acide par évaporation au bain-marie ; à la solution pas trop étendue on ajoute un léger excès d'acide sulfurique, puis deux volumes d'alcool. Le précipité est lavé par décantation, avec de l'alcool étendu de son volume d'eau ; recueilli sur un filtre qu'on dessèche ensuite, le sulfate de plomb est calciné dans un creuset de porcelaine. Il faut calciner le filtre à part et arroser les cendres qui contiennent du plomb réduit, avec un mélange d'acide sulfurique et nitrique, puis calciner de nouveau. Ce procédé est applicable chaque fois que la solution ne contient pas d'autres matières précipitables par l'alcool. 1 partie de sulfate de plomb correspond à 0,6832 de métal.

d) *Procédé volumétrique par solution titrée de Ferrocyanure de K.*

La réaction est la suivante :



La réaction se fait à chaud, le terme du dosage est apprécié par un essai à la touche avec une solution diluée de perchlorure de fer. La solution titrante est à dix grammes par litre.

Comme le ferrocyanure de potassium est toujours impur, le titre doit en être déterminé. Ce titre est exprimé par le poids de plomb que mesure un centimètre cube de la solution de ferrocyanure de potassium, déterminé par une solution de plomb de titre connu.

e) *Dosage du plomb d'après Alexander (2) et Low (3).*

La méthode est basée sur la précipitation du plomb à

(1) Meillère conseille de traiter directement par l'hydrogène sulfuré 500 ou 1000 centimètres cubes d'urine, additionnée de un gramme de sulfate de cuivre pur. On recueille le précipité au bout de 21 heures et on le traite par l'acide nitrique

(2) Berg — U. Hüttenmannische Ztg, 25 p. 201 ; 1893 et Ch. Ztg. 16 p. 181. 1892.

(3) Low — Technical methods of ore analyses p. 113 ; 1905.

l'état de molybdate de plomb en solution acétique. Le terme de la réaction est indiqué par une solution de tannin, qui donne une coloration jaune avec un excès de molybdate d'ammonium.

II. — Dosages par voie sèche

a) Procédé par pesée de sulfate de plomb.

La calcination du sulfate de plomb doit être faite à une température peu élevée. Ce sulfate peut être obtenu soit par l'acide sulfurique soit par précipitation à l'état de sulfure puis transformation par l'acide sulfurique.

b) Procédé par calcination et addition sulfurique.

Ce procédé est applicable en présence d'acides volatils. Dans une capsule tarée on met la prise d'essai ; après destruction des matières organiques par chauffage, on ajoute de l'acide sulfurique et on chauffe doucement pour en éliminer l'excès. Le résidu doit être blanc. On pèse le sulfate de plomb après refroidissement.

III. — Dosage électrolytique

Dans une liqueur contenant de l'acide azotique, le plomb se dépose à l'état de bioxyde PbO_2 sur le pôle positif (1). (Ce dépôt n'aurait pas lieu si on électrolysait directement un liquide plombifère, contenant des phosphates — Meillère —). La précipitation se fait mieux vers $+ 60^\circ$ à $+ 90^\circ$; à ces températures on évite plus

(1) En milieu sulfurique, il y a dépôt de plomb métallique à la cathode.

sûrement le dépôt de plomb à l'état métallique. Une fois le dépôt terminé, on ne doit pas le laisser en contact avec la solution acide qui dissoudrait un peu de bioxyde de plomb ; il convient, après avoir vérifié (par des essais sur une goutte, au moyen de l'hydrogène sulfuré) que la précipitation est complète ; d'enlever le liquide avec une pipette sans interrompre le courant, de le remplacer par de l'eau, et ainsi de suite jusqu'à lavage complet. On sépare alors l'électrode positive, lame, cône, capsule ou creuset de platine, selon les cas ; on la sèche à 100° et on la pèse (Riche) 1 partie de bioxyde de plomb correspond à 0 g. 8661 de métal. Le courant utilisé est généralement de deux volts.

RECHERCHES PERSONNELLES

Dosage électrolytique du plomb par une méthode nouvelle

1° Orientation des recherches

L'électrolyse est un procédé fréquemment utilisé pour le dosage du plomb. Le plomb offre alors la particularité de ne pas se porter à la cathode comme la plupart des autres métaux, mais de former avec l'oxygène un oxyde : PbO^2 , qui se porte à l'anode. Seul, le Manganèse jouit de ces propriétés et comme c'est un métal que l'on trouve rarement dans les eaux de boisson, nous pourrions doser le plomb dans celles-ci par électrolyse sans avoir à redouter la présence des autres métaux voisins du plomb : cuivre, bismuth, mercure, si gênants dans la méthode au sulfure.

La méthode de dosage habituelle par électrolyse consiste à déposer *tout* le plomb sur l'anode : la prise d'essai est additionnée d'acide nitrique pur, la précipitation sur l'anode ne se faisant bien qu'en milieu fortement nitrique, et l'on chauffe vers 80° pour accélérer la formation du dépôt.

La différence de potentiel utilisée est de 2 volts.

Lorsque tout le plomb est déposé, sous forme de PbO_2 , celui-ci est lavé par soutirage du liquide acide et remplacement par de l'eau distillée, (cette opération se fait sans interruption du courant, pour éviter toute dissolution possible de la couche de bioxyde de plomb). Après calcination on pèse la surcharge de l'anode et on déduit la quantité de plomb contenue dans la prise d'essai.

Cette méthode pratique nécessite malheureusement un matériel onéreux, en particulier des électrodes de platine à grande surface. D'autre part, la durée de l'opération est longue, voisine de six heures pour chaque dosage.

Nous avons essayé d'adapter un autre mode de dosage aux propriétés électrolytiques du plomb, afin d'en conserver les avantages, tout en supprimant les deux inconvénients signalés au paragraphe précédent.

Ayant remarqué au cours de nos expériences que le dépôt de bioxyde de plomb sur l'anode apparaissait avec une rapidité très variable, selon la concentration de l'électrolyte en plomb, nous avons pensé qu'il y avait une relation directe entre ce temps d'apparition et cette concentration.

Etude de la relation entre la concentration en plomb de l'électrolyte et le temps d'apparition de la couche d'oxyde sur l'anode.

1) Dispositions prises et description du matériel

Nous avons adopté pour l'électrolyte une concentration fixe en acide nitrique, concentration que nous avons fixé à 25 %. Pour toutes les opérations, nous nous sommes maintenus à la température fixe de 28° C.

Enfin, opérant dans un tube gradué de cinq centimètres cubes, de faible diamètre, nous avons réalisé deux électrodes constituées par deux fils de platine de huit

dixièmes de millimètre de diamètre fixés à l'extrémité d'un agitateur de verre.

La distance entre ces électrodes est de huit millimètres et celles-ci peuvent plonger dans le liquide d'une longueur de 1cm. environ.

Les deux électrodes sont reliées par des fils de cuivre aux bornes d'un accumulateur de 4 volts et un rhéostat de 30 ohms est intercalé dans le circuit, qui permet d'amener à 2 volts la différence de potentiel entre les électrodes.

Pour éviter toute action électrolytique au voisinage des jonctions des fils de cuivre et des électrodes, nous avons été obligés de noyer ces jonctions dans une boule de cire à cacheter.

Examinons maintenant comment se comporte l'anode dans un électrolyte contenant environ un gramme de plomb par litre :

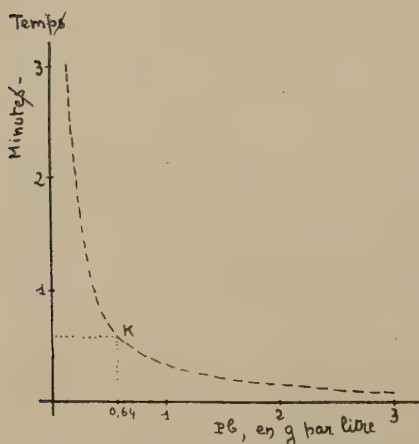
Sitôt le courant établi, nous voyons l'anode se colorer en brun très foncé qui passe finalement au noir. A ce moment, atteint en une trentaine de secondes, la couche d'oxyde de plomb est épaisse et forme une véritable gaine autour du fil de platine.

Pour observer ses colorations successives de l'anode, il est absolument nécessaire d'interrompre le passage du courant, non pas au moyen d'un contacteur, mais en retirant les électrodes du liquide, ce qui permet d'examiner directement la pellicule d'oxyde, sans aucune altération de celle-ci. Pour chronométrer le temps de l'électrolyse, il suffit de déduire les temps d'observation.

Pour attribuer un temps T à une concentration C il nous fallait choisir un terme constant au développement de la coloration brune de l'anode.

L'apparition de l'oxyde est difficile à saisir. Les colorations brun clair qui suivent immédiatement cette apparition ne sont pas non plus une indication précise. Aussi, nous avons choisi comme terme de l'électrolyse la coloration *brune* la plus intense qui précède immédiatement la coloration *noire* de l'anode.

Il est très facile de saisir cette coloration-terme. En effet, si l'on regarde les électrodes de temps en temps, on voit les progrès de la coloration et l'on a absolument l'impression de colorer l'anode de plus en plus, en la plongeant dans le liquide. On note le temps qui semble être celui de la coloration la plus brune et, pour être convaincu de son exactitude, il suffit de retremper les électrodes : une nouvelle observation devra constater une coloration noire. Avec un peu d'habitude, on ajuste très aisément l'opération et il suffit de refaire une ou deux fois l'électrolyse, ce qui demande quelques minutes, pour obtenir un chiffre moyen suffisamment exact. Pour refaire l'électrolyse, il n'est pas nécessaire de renouveler l'électrolyte, la quantité de plomb déposée sur l'anode étant minime par rapport à celle contenue dans cet électrolyte, il suffira, soit de dissoudre l'oxyde formé en portant l'électrode dans une solution nitrique où on la touchera avec une pointe de cuivre, soit de passer un coton sec sur l'électrode, qui en retirera tout l'oxyde.



Résultats

Possédant le moyen d'attribuer à chaque concentration en plomb un temps T , nous avons dressé la courbe des variations de T en fonction de cette concentration.

Nous avons obtenu la courbe de la figure ci-contre.

Cette courbe est une hyperbole qui, pour des valeurs de C comprises entre 0 g. 20 et 2 grammes par litre, s'identifie avec la courbe de la fonction.

$$T \times C = 252 \text{ (T secondes, C g. par litre)}$$

$$T \times C = 0,42 \text{ (T minutes, C g. par litre)}$$

Cette courbe, nous le rappelons, n'est valable que si

toutes les conditions nécessaires sont bien observées (concentration nitrique, température, différence de potentiel).

Nous voyons ainsi que pour des concentrations en plomb inférieures à 0,20 pour 1000 le temps T croît très rapidement de 2 minutes à l'infini. Avec une concentration de quelques milligrammes par litre, il faudrait plusieurs heures d'électrolyse, peut-être même n'arriverions-nous jamais à la coloration-terme.

Au contraire, pour des concentrations supérieures à 2 grammes par litre, le temps T prend des valeurs très faibles et une erreur d'une demie seconde dans l'évaluation de T correspondrait à une erreur de plusieurs grammes de plomb par litre. Dans ces deux cas, le dosage électrolytique par mesure de T n'est pas possible.

Mais si nous travaillons entre ces deux limites de la concentration, il nous sera très facile d'obtenir des résultats suffisamment exacts.

Nous pensons même que la meilleure méthode serait, non pas de mesurer T, mais d'amener la concentration au point symétrique de la courbe, le point K, auquel correspond un temps de 38,4 secondes et une concentration de 0 g. 64 par litre.

Pour tracer cette courbe, nous avons réalisé plusieurs solutions titrées d'acétate de plomb pur et sec. En additionnant de 25 % ces solutions d'acide nitrique pur — opérations faites dans le tube à électrolyse à raison de 3 cc de solution pour 1 cc d'acide — nous avons obtenu des solutions à 4,5-2g-0g,8-0,4-0,2 grammes de plomb par litre. Pour mémoire, voici les chiffres utilisés :

Liqueurs faites avec acétate de Pb pur, sec.	Correspondance en Pb	Liquor électrolysée
9,76 pour 1000	5,332 pour 1000	4 pour 1000
4,88 — —	2,666 — —	2 — —
1,952 — —	1,066 — —	0,8 — —
0,976 — —	0,533 — —	0,4 — —
0,488 — —	0,266 — —	0,2 — —

Notons ici que la température ambiante étant d'environ 20°, c'est l'addition d'acide nitrique qui portait celle-ci à 28°.

Discussion

Nous venons de voir que le dosage électrolytique par mesure de T est pratiquement exact pour des valeurs de la concentration voisines de 0 g, 64 de plomb par litre d'électrolyte.

Quelles peuvent être les causes d'erreur, et, si l'on ne respecte pas les conditions posées concernant la température, ou la concentration en acide nitrique, voit-on ses résultats devenir inexacts ?

Nous n'allons pas examiner le cas d'une différence de potentiel variable, car il est possible, à l'aide du rhéostat, de l'amener exactement à 2 volts et de contrôler constamment ce potentiel à l'aide d'un voltmètre placé en parallèle sur les électrodes.

Par contre, il ne sera peut-être pas toujours facile d'amener la concentration en acide nitrique à 25 o/o. Par exemple, si on dissout un précipité humide de sulfure de plomb dans de l'acide nitrique, comment savoir la quantité d'eau qu'il faudra ajouter ? On fera bien à peu près une concentration de 25 o/o, mais à peu près seulement.

De même, il ne sera peut-être pas toujours facile d'opérer rigoureusement à 28°, alors, nos résultats seront-ils encore exacts à 26° ?

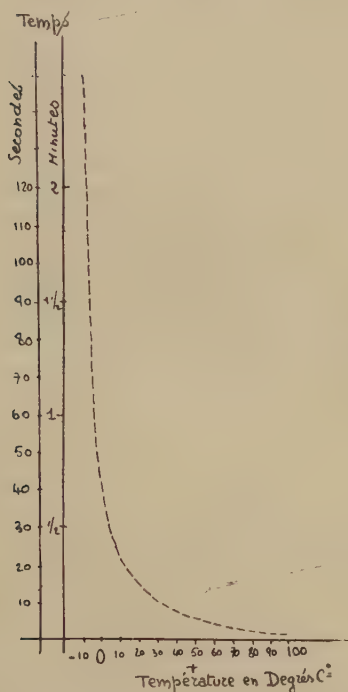
Nous allons envisager ces deux cas de cause d'erreur possible.

Influence de la variation de la concentration de l'électrolyte en acide nitrique.

Nous avons successivement électrolysé, à une même température, des solutions de même concentration en plomb contenant respectivement 12,5 25 et 50 pour 100 d'acide nitrique pur.

Nous n'avons pu constater qu'une très légère différence entre les trois temps T trouvés. Nous pouvons même affirmer que pratiquement cette différence n'existe pas.

Théoriquement, il y en a une puisque le dépôt d'oxyde est proportionnel à la quantité d'électricité débitée et que nous avons constaté pour la même différence de potentiel des intensités variables : 45 milliampères pour la concentration de 12,5 o/o. 50 milliampères pour celle de 25 o/o e 60 milliampères pour celle de 50 o/o.



Mais nous retenons que pratiquement, de 20 à 30 o/o d'acide nitrique, les temps T sont les mêmes, pour une même quantité de plomb et pour une même température.

Influence de la variation de la température.

Nous avons successivement électrolysé la même solution, à des températures différentes, allant de -8° à $+100^{\circ}$ et nous avons obtenu la courbe de la figure ci-contre.

Nous voyons que les basses températures retardent considérablement la formation de la couche d'oxyde sur l'anode alors que les hautes températures, voisines de l'ébullition, activent considérablement cette formation.

Aussi, sera-t-il indispensable de bien s'assurer, avant de commencer l'électrolyse, que la température de l'électrolyte est de 28° C.

Une erreur de quelques degrés : 20° au lieu de 28° par exemple amènerait une erreur de six secondes environ dans l'évaluation de T.

Dosage du plomb dans les eaux de boisson par cette méthode.

L'eau de boisson ne contient jamais suffisamment de plomb pour permettre le dosage électrolytique direct tel que nous venons de le décrire.

Nous avons vu en effet que l'on doit opérer avec un électrolyte contenant environ vingt centigrammes de plomb par litre et c'est là une dose que l'on ne trouve jamais dans les eaux habituellement consommées.

Nous devons donc avoir recours à la concentration et dans de telles proportions que ce dosage est pratiquement inutilisable pour le cas particulier des eaux de boisson.

On peut cependant réaliser cette concentration en partant de deux litres d'eau, que l'on évapore au bain Marie. Il est possible dans ces conditions de déceler le dixième de milligramme par litre. L'idéal serait de supprimer cette concentration et nous avons essayé d'y parvenir dans l'étude suivante.

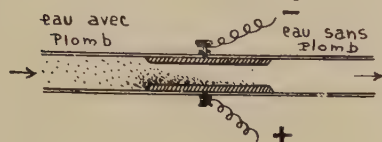
Autres recherches en vue de réduire la durée totale du dosage.

Considérons un litre d'eau renfermant un centigramme de plomb. Si l'on plonge les deux électrodes de platine dans ce litre, convenablement acidifié, il faudra un temps considérable pour amasser sur l'anode tout le plomb contenu dans le litre. En effet, l'action électrolytique ne s'exerce bien qu'entre les électrodes, là où le champ électrique est maximum. Il n'y a donc qu'une toute petite partie du litre qui se trouve électrolysée.

On pourrait penser qu'en brassant la masse du liquide, on amènerait successivement entre les électrodes tous les ions de plomb disséminés dans le litre et qu'ainsi l'on pourrait parer à la grande dilution de l'électrolyte. L'expérience nous a montré que cette opération n'est pas

possible, le fait de brasser semblant redissoudre la légère pellicule de bioxyde formée.

Nous avons alors pensé que l'on pourrait peut-être faire passer le litre lentement entre les électrodes. Le dessin ci-contre donne une idée de ce que nous pensions réaliser : le cou-

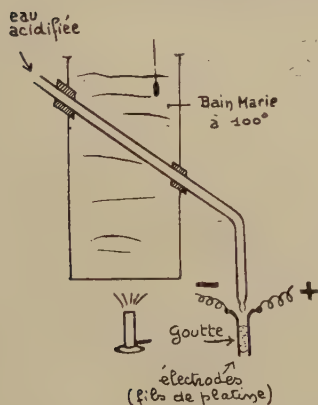


rant d'électrolyte, traversant un champ électrique intense, disposerait au passage tout son plomb sur l'anode.

Le premier obstacle fut la quantité d'acide nitrique qu'il fallut ajouter à la prise d'essai : au minimum 50 gr. par litre...

Le deuxième obstacle — hélas infranchissable — fut que l'oxyde de plomb ne s'accumula pas sur l'anode comme nous l'avions prévu.

Pour bien mettre ce fait en évidence, nous avons réalisé l'appareil de la figure...



L'eau acidifiée, réchauffée en traversant un bain marie tombe goutte à goutte entre les électrodes. En opérant avec une solution suffisamment riche en plomb pour que l'électrolyse d'une seule goutte fasse apparaître sur l'anode un dépôt brun nettement visible, on voit ce dépôt se dissoudre immédiatement sitôt qu'une nouvelle goutte tombe entre les électro-

des. Après la cinquantième goutte, la couche est exactement la même qu'après la première.

Aussi, nous avons abandonné nos recherches dans ce sens.

IV. — Dosage du plomb par la réaction à la dithizone

M. R. FABRE (1) décrit ainsi le dosage du plomb par la réaction à la dithizone (Diphénylthiocarbazone) :

A une solution d'azotate de plomb contenant environ 0 g, 000.01 de métal, on ajoute cinq centimètres cubes d'acétate d'ammoniaque officinal, cinq centimètres cubes de solution de cyanure de potassium à 5 pour 100 et cinq centimètres cubes de solution de dithizone à 0,02 pour 100 dans le tétrachlorure de carbone. La présence du plomb se manifeste, après agitation, par une teinte rouge masquée par la coloration verte du réactif. La solution est séparée et lavée à l'eau puis à l'eau ammoniacale à seize pour mille qui élimine l'excès du réactif. Il ne reste, dans le tétrachlorure de carbone, que le dérivé plombique rose. Celui-ci, après lavage à l'eau, est décomposé par l'acide chlorhydrique normal. La teinte verte est rétablie et l'on fait un dosage colorimétrique. Les résultats sont très satisfaisants pour des doses très faibles, de l'ordre de celles que l'on trouve dans le sang des saturnins.

Etude pratique de ce procédé et application au dosage du plomb dans les eaux de boisson

Dans un litre d'eau contenant approximativement la dose de plomb indiquée par M. FABRE, soit un centième de milligramme de plomb, nous avons ajouté cinq centimètres cubes d'acétate d'ammoniaque officinal et cinq centimètres cubes de solution aqueuse de cyanure de potassium à cinq pour cent. Nous avons mélangé le tout puis nous avons ajouté cinq centimètres cubes de solution de dithizone à deux centigrammes pour cent grammes de tétrachlorure de carbone (solution verte). Aussitôt nous

(1) Fabre. Utilisation de la réaction à la dithizone pour le dosage du plomb. « Leçons de Toxicologie ». Hermann et Cie, édit. fasc. 293, tome X, page 40, Paris 1935.

avons agité la bouteille en tous sens, comme pour obtenir une émulsion. et ce pendant une demie minute à une minute au maximum. Puis, nous avons laissé le tétrachlorure de carbone se rassembler au fond de la bouteille. Nous avons décanté 800 cc. environ et avons versé le reste dans une ampoule à décantation munie d'un robinet inférieur. Nous avons alors recueilli tout le tétrachlorure de carbone dans un tube à essai et là nous avons constaté que nous n'en avons plus que 4,00 cc. (en laissant reposer plus longtemps, nous avons pu retrouver 4,3 cc. mais il semble bien que ce soit là le maximum).

Lavage à l'eau

Nous avons vidé puis rincé l'ampoule à décantation et l'avons remplie aux trois quarts par de l'eau distillée. Nous y avons versé le contenu du tube à essai et nous avons agité fortement pendant quelques instants. Laissé au repos, le tétrachlorure de carbone s'est à nouveau rassemblé au bas de l'ampoule et nous l'avons soutiré dans un tube à essai.

Lavage à l'eau ammoniacale

Dans le tube à essai contenant les quatre centimètres cubes de tétrachlorure de carbone nous avons ajouté de l'eau ammoniacale à seize pour mille jusqu'à deux centimètres du bord. Nous avons bouché ce tube avec un liège très propre et nous l'avons renversé dans les deux sens une vingtaine de fois, en suivant petit à petit les progrès de la décoloration. Il ne faut pas agiter fortement car l'action de l'eau ammoniacale est trop rapide, et, pour opérer convenablement, il ne faut pas poursuivre cette action au-delà de la décoloration verte totale.

Selon les cas — que nous examinons plus loin — nous nous trouvons en présence d'un liquide rose, rouge, ou sensiblement incolore. Pour la dose de plomb mise dans le cas présent, nous obtenons une coloration rose.

Virage au vert par l'acide chlorhydrique

Nous lavons à nouveau le tétrachlorure de carbone à

l'eau distillée dans l'ampoule à décantation puis, une fois soutiré dans un tube à essai, nous y ajoutons une, deux ou trois gouttes d'acide chlorydrique pur, jusqu'au virage au vert de la teinte rose ou rouge.

Dosage colorimétrique

La teinte verte obtenue est dosable colorimétriquement. Cela suppose évidemment que l'on possède une gamme étalon établie préalablement en utilisant des solutions titrées de plomb.

Etablissement d'une gamme étalon pour le dosage colorimétrique

Etant donnée la très grande sensibilité de la réaction, il est absolument indispensable d'opérer avec des ustensiles parfaitement propres, lavés et rincés à l'eau distillée. Malgré toutes ces précautions, nous avons trouvé des traces infinitésimales de plomb dans la solution témoin où nous n'avions mis que de l'eau distillée. Ces traces de plomb ne peuvent venir que des réactifs employés : l'eau distillée, l'acétate d'ammoniaque officinal ou le cyanure de potassium ou le tétrachlorure de carbone.

Il faudrait donc opérer avec des réactifs purifiés, à moins qu'il y ait d'autres causes d'erreur, ce que nous étudierons plus loin.

Pour établir notre gamme étalon, nous avons réalisé huit solutions de cinquante centimètres cubes contenant respectivement :

Milligrammes de Pb (métal) : 0,5 0,2 0,1 0,05 0,01 0,005 0,001 0. Ces huit solutions, traitées par la technique décrite ci-dessus, ont donné huit colorations rouge ou rose allant du rouge foncé pour 0,5 au rose clair pour 0.

Ces colorations, transformées en vert par l'acide chlorydrique ont donné une gamme de colorations vertes allant du vert foncé pour 0,5 au vert très clair pour 0.

Sensibilité de la réaction

Notre gamme nous a donné la valeur de cette sensibi-

lité : les trois dernières colorations sont pratiquement identiques (en réalité il y a bien une différence, mais elle est si faible qu'elle ne peut avoir de valeur).

Pour avoir une coloration nettement plus accentuée que dans le tube 0, il faut atteindre le tube 0,01, ce qui nous conduit à dire que la sensibilité de la réaction a son seuil aux environs de *huit à neuf millièmes de milligrammes*.

Etude critique du dosage par la réaction à la dithizone

Cette méthode de dosage serait parfaite si la réaction employée était absolument spécifique et si la pratique répondait exactement à la technique.

Il n'en est malheureusement rien et plus nous avons voulu approfondir cette méthode, plus nous nous sommes heurtés à des causes d'erreur qui ont détruit petit à petit toute l'espérance que nous avons mise dans cette méthode pour le dosage du plomb dans l'eau.

Cause d'erreur

1° Décoloration par l'eau ammoniacale :

Lorsqu'il n'y a pas de plomb, la réaction doit être négative et le dosage nul ; dans ces conditions, la solution de dithizone ne doit pas être attaquée et aucune coloration rose ne doit apparaître. Après la décoloration par l'eau ammoniacale on doit donc se trouver en présence d'un liquide incolore, qui, par addition d'acide chlorhydrique doit donner un liquide également incolore.

Or, en pratique, l'eau ammoniacale décolore bien la solution de dithizone, mais elle la colore ensuite en rose ! et cette coloration vire au vert par addition d'acide chlorhydrique.

Il nous a été impossible d'obtenir finalement une liqueur incolore, donc *pas de zéro*. La technique à la dithizone trouve du plomb partout.

2° Si l'on opère le contact direct de la solution de dithizone avec un litre d'eau distillée après y avoir

ajouté 5 cc de solution de cyanure de potassium à 5 % et 5 cc d'acétate d'ammoniaque officinal on obtient une coloration rose immédiate. La même coloration rose a été obtenue avec un litre d'eau d'Evian que l'on ne peut pourtant pas accuser de contenir du plomb !

Or, si au lieu de ne mettre dans le litre d'eau que cinq centimètres cube d'acétate d'ammoniaque officinal on en met cinquante, la coloration rose est beaucoup plus accentuée et vire même au rouge. On pourrait penser que l'acétate d'ammoniaque officinal contient du plomb, aussi...

3° Nous avons recherché comment se comporte la solution de dithizone vis-à-vis des réactifs utilisés : l'acétate d'ammoniaque officinal et la solution à 5 o/o de cyanure de potassium.

Avec l'acétate d'ammoniaque seul, la solution de dithizone vire au rouge immédiatement.

Avec la solution de cyanure, il y a décoloration.

Enfin, avec un mélange à parties égales des deux réactifs, la solution primitivement verte de dithizone reste verte, mais le vert final est moins intense que le vert initial.

Si nous utilisons des solutions contenant davantage d'acétate d'ammoniaque et moins de cyanure, le vert final sera plus intense et si, au contraire nous utilisons plus de cyanure et moins d'acétate d'ammoniaque, le vert final sera moins intense.

Ainsi, nous découvrons que la coloration rouge de la dithizone n'est pas spécifique du plomb, car l'acétate d'ammoniaque officinal n'en renfermerait pas suffisamment pour donner un virage aussi intense.

De plus, la coloration verte résiduelle n'est pas uniquement proportionnelle au plomb, mais dépend de la proportion des réactifs utilisés.

4° Si l'on opère de la même façon, avec les même réactif, avec la même solution contenant la même quantité de plomb, on obtient des résultats différents selon que l'on utilise un grand flacon, ou un petit flacon ! La

réaction indique toujours plus de plomb dans le grand flacon.

Nous avons d'abord pensé — car notre confiance était grande dans la dithizone — que le verre de nos flacons contenait du plomb et que plus la surface de verre était grande, plus la réaction était positive.

Nous croyons plutôt qu'il y a là une nouvelle cause d'erreur et que c'est l'atmosphère du flacon qui agit sur la dithizone; il y a vraisemblablement oxydation et comme confirmation de cette hypothèse, nous avons obtenu des réactions fortement positives en ajoutant dans le flacon quelques gouttes d'eau oxygénée: la dithizone vire au rouge immédiatement!

5° Enfin, une dernière cause d'erreur que nous avons constatée; la même réaction, faite dans les mêmes conditions, ne donne pas les mêmes résultats à deux jours d'intervalle.

CONCLUSION. — La dithizone donne avec les sels de plomb une coloration rose ou rouge, c'est certain. Mais c'est un corps qui prend trop facilement les allures du caméléon et nous ne pensons pas qu'il permette le dosage facile et précis du plomb dans l'eau.

NOTE. — Plusieurs mois après la réalisation de ces expériences sur la dithizone, nous avons lu dans la Presse médicale un article de M. le professeur Fabre (1) relatif au dosage par la dithizone des petites quantités de plomb dans les produits biologiques.

Dans la description de sa technique — proposée par H. Fischer — M. Fabre donne plus de détails que dans ses « leçons de Toxicologie » (2). Nous croyons utile de les reproduire ici :

(les matières organiques sont d'abord détruites, puis):

(1) Fabre. — Sur la détermination de petites quantités de plomb dans les produits biologiques. La Presse médicale N° 44 pages 827 et 828, 2 Juin 1937.

(2) Fabre. — Leçons de toxicologie. Herman et Cie, éditeurs, Paris. Fasc. 293. Tome X, p. 40. 1935.

Le filtrat et les eaux de lavage du filtrat sont additionnés de 5 cc. de cyanure de potassium à 5 % et amenés, par addition convenable d'acide acétique et d'ammoniaque à une très légère alcalinité au tournesol. Dans ces conditions le plomb est le seul métal susceptible de former une combinaison stable avec la dithizone. La liqueur est agitée, sans une ampoule à décantation, avec une solution de 0,06 pour 100 de dithizone dans le tétrachlorure de carbone. En s'emparant du plomb, celle-ci passe du vert au rouge violacé. Elle est décantée dans une autre ampoule et remplacée par de nouvelles solutions de dithizone. L'agitation est renouvelée une ou deux fois en se basant sur la variation de la teinte de la dithizone. Les solutions de dithizone ayant entraîné le plomb sont lavées, d'abord à l'eau distillée, puis avec de l'ammoniaque à 16 pour mille. Ce réactif enlève la dithizone non combinée au plomb et se colore en jaune. On répète les lavages jusqu'à obtention d'une liqueur ammoniacale incolore. Après un dernier lavage à l'eau, la solution de dithizone qui, en milieu alcalin, présente une teinte rouge, est agitée avec dix centimètres cubes d'acide chlorhydrique (2 N) qui s'empare du plomb combiné au réactif et régénère la teinte verte de celui-ci. Il suffit alors d'amener la solution obtenue à un volume connu et de comparer sa teinte avec celle d'une gamme préparée avec des quantités connues de plomb.

Réactifs. — Les produits commerciaux dénommés purs contiennent toujours des quantités de plomb non négligeables.

Exemple : acide nitrique 4 centièmes de milligr. pour 100.
acide acétique 5 » » pour 100.
ammoniaque 2 » » pour 100.
urée 1 milligramme pour 100.

Il est donc indispensable de purifier les réactifs.

L'acide acétique a été purifié par distillation dans une cornue.

L'ammoniaque et l'acide chlorhydrique ont été purifiés par chauffage de la solution commerciale et redissolution des vapeurs dans des barboteurs contenant de l'eau distillée. L'eau distillée de laboratoire était redistillée dans un appareil pyrex.

La solution d'acétate d'ammoniaque se prépare avec :

Ammoniaque	125	Elle contient environ 20 %
Acide acétique	87	d'acétate d'ammoniaque.
Eau distillée	287	

La verrerie courante peut céder des doses importantes de plomb ; utiliser une verrerie pyrex.

La dithizone combinée à 1/500 de milligr. de plomb donne encore une réaction très nette.

Ainsi, M. Fabre donne une technique précise du dosage du plomb par la dithizone, en préconisant l'emploi de réactifs soigneusement purifiés.

Nous affirmons pourtant que quiconque voudra suivre cette méthode se heurtera à de nombreuses difficultés dont nous avons dénoncé dans les pages précédentes quelques causes. La dithizone est un produit délicat, qui risque de faire trouver du plomb partout, même où il y en a pas.

V. — Méthodes proposées pour le dosage du plomb dans l'eau

Il s'agit toujours de doser des traces de plomb. Sinon, n'importe laquelle des méthodes précédemment décrites donnerait un bon résultat et il ne serait pas nécessaire de suivre une technique spéciale.

La méthode de Fauconnier, décrite page 35, donne d'excellents résultats, mais on est presque toujours obligé de concentrer l'eau. On conseille alors de prélever cinq litres d'eau au maximum, deux ou un litre si l'eau contient des traces plus importantes, et d'appliquer la technique suivante :

Les évaporer à sec, d'abord à feu nu, puis au bain marie. Reprendre le résidu par 20 à 30 centimètres cubes d'acétate d'ammoniaque au dixième, en plusieurs fois avec digérations au bain marie. Filtrer la liqueur obtenue, l'acidifier par cinq gouttes d'acide acétique au dixième et la traiter à chaud par un courant d'hydrogène sulfuré pendant un quart d'heure.

Laisser flocculer en atmosphère clos saturé d'hydrogène

sulfuré pendant trois à huit jours selon nécessité. Centrifuger la liqueur puis décanner. Laver le culot à l'eau distillée, centrifuger et décanner. Dissoudre le culot dans un centimètre cube d'acide nitrique pur. Il y a précipitation de soufre. Ajouter cinq centimètres cubes d'eau distillée, porter au bain marie puis centrifuger et recueillir la liqueur filtrée. Laver le culot de soufre avec un peu d'eau distillée, centrifuger et joindre la liqueur à la précédente.

Evaporer au bain marie. Reprendre le résidu par 10 centimètres cubes d'acétate d'ammoniaque en solution à 10 % en plusieurs fois avec digestions au bain marie.

La liqueur obtenue, additionnée de 0,5 cc de solution de cyanure de potassium à 10 % et de 0,5 cc de solution de monosulfure de sodium à 10 % donne une coloration brune dosable par l'échelle colorimétrique de Fauconnier.

J. OGIER et Ed. BONJEAN (1) conseillent la méthode suivante, pour le dosage du plomb dans l'eau :

On évapore sans filtrer 3 litres d'eau environ, dans une capsule de platine ou de porcelaine, au bain marie, après avoir ajouté une dizaine de centimètres cubes d'acide nitrique. Lorsque le volume d'eau est réduit à 50 centimètres cubes environ, on le sature d'hydrogène sulfuré. Il se forme, s'il y a du plomb, un précipité de coloration noire ou brune ; ce précipité est recueilli sur un petit filtre, puis dissous dans quelques centimètres cubes d'une solution chaude d'acide acétique au dixième. Le liquide est évaporé au bain marie à siccité et le résidu repris par l'eau est divisé en tractions. Dans l'une on fait tomber une ou deux gouttes d'iodure de plomb jaune, soluble à chaud, précipitable à froid en paillettes brillantes solubles dans un excès de solution d'iodure de potassium. Dans la seconde fraction, on ajoute quelques gouttes de chromate de potassium qui précipitent le plomb à l'état

(1) J. Ogier et Ed. Bonjean L'Eau Chimie, Reillère et fils, p. 324. 1906.

de chromate jaune de plomb. Ces deux réactions, surtout la première, sont caractéristiques et très sensibles.

Enfin, sur la dernière portion, on essaie la précipitation à l'état de sulfate de plomb, en ajoutant quelques gouttes de sulfate de soude. Cette réaction n'a lieu que si il y a une notable quantité de plomb dans l'eau ; on augmente la sensibilité en ajoutant quelques cc. d'alcool. Le plomb peut être dosé sous forme de sulfate de plomb.

Conclusion

Méthode préconisée pour le dosage du plomb dans l'eau de boisson

Méthode rapide de dépistage des eaux saturnines

Avant de choisir parmi les méthodes que nous venons de décrire celle qui convient le mieux pour doser le plomb dans l'eau de boisson, il est nécessaire de connaître l'ordre de grandeur des doses de plomb que nous voulons rechercher.

Ceci nous conduit à définir la potabilité d'une eau relativement au plomb :

Quelle est la dose de plomb par litre d'eau qui rend cette eau non potable ?

Quelle est la dose qui provoque le saturnisme chronique ?

Quelle dose de plomb peut-on tolérer ?

Nous avons cherché les réponses à ces questions dans notre bibliographie et voici des chiffres certains :

Brouardel fixe à un milligramme de Plomb par jour la dose provoquant le saturnisme chronique.

Dans une dizaine d'analyses d'eaux ayant causé des accidents saturnins, le Docteur Guérithault de Nantes a trouvé des doses allant de un à sept milligrammes par litre.

Ce sont là des doses *fortes*, bien au dessus du minimum qui doit être considéré comme dangereux. M. R. Douris (1) dit que l'eau devient nuisible quand sa teneur en plomb atteint 0,35 à 0,75 milligramme par litre. Enfin, M. le D^r Guérithault ne pense pas que la dose de 0,05 milligrammes par litre soit suffisante pour produire des coliques.

(1) R. Douris. Toxicologie moderne, Vigot frères, édit. p. 179, 1935.

Ainsi, nous croyons pouvoir affirmer qu'une eau contenant moins de 0,1 milligramme de plomb par litre est potable, à condition de ne pas en boire plus d'un litre par 24 heures.

(Dans nos régions, l'Anjou, la Bretagne et la Vendée, où l'on trouve de nombreuses intoxications saturnines, il est rare d'observer par habitant une consommation d'eau supérieure à un litre par jour. Le plus souvent il est fait usage de cidre ou de vin et dans 99 cas sur 100, l'eau n'est utilisée que pour couper le vin).

En résumé, pour une consommation maximum d'un litre d'eau par 24 heures, nous pouvons adopter cette classification :

moins de 0,1 millig. de Pb par litre : Eau potable.

de 0,1 à 0,5 millig. de Pb par litre : Eau suspecte, à boire en très petites quantités.

au-dessus de 0,5 millig. par litre : Eau mauvaise, devant provoquer le saturnisme chronique.

Possédant ces chiffres, nous avons recherché la méthode qui convient le mieux pour le dosage de ces quantités de plomb, mais si une méthode rigoureusement exacte offre un intérêt indiscutable pour le chimiste, nous pensons, qu'il est beaucoup plus intéressant de posséder une méthode rapide pouvant en quelques minutes déceler une eau suspecte ou mauvaise.

Voici donc d'abord la méthode précise et nous terminerons ce chapitre par la description d'une méthode rapide de dépistage des eaux saturnines.

Méthode préconisée pour le dosage du plomb dans l'eau.

Evaporer sans filtrer trois litres d'eau, au bain marie, dans une capsule de porcelaine, après avoir ajouté une dizaine de centimètres cubes d'acide nitrique. Lorsque le volume d'eau est réduit à cinquante centimètres cubes environ, on le sature d'hydrogène sulfuré. Il se forme, s'il y a du plomb, un précipité de coloration noire ou brune. Ce précipité est recueilli sur un petit filtre puis dissous

dans quelques centimètres cubes d'une solution chaude d'acide acétique au dixième. Le liquide est évaporé au bain marie à siccité et le résidu est repris par dix centimètres cubes d'acétate d'ammoniaque à dix pour cent en plusieurs fois avec digérations au bain marie.

La liqueur obtenue, additionnée de 0,5 cc de solution de cyanure de potassium à 10 % et de 0,5 cc de solution fraîche de monosulfure de sodium à 10 % donne une coloration brune dosable par l'échelle colorimétrique de Fauconnier.

Méthode rapide de dépistage des eaux saturnines.

En regardant ce tableau de potabilité :

moins de 0,1 millig. par litre :	eau potable
de 0,1 à 0,5 » » :	eau suspecte
au-dessus de 0,5 » » :	eau mauvaise

on voit qu'avec une réaction sensible pour une concentration de 0,1 millig p. 1000 nous pourrions affirmer qu'une eau est potable, si cette réaction est négative.

Avec une réaction sensible pour une concentration de 0,5 millig p. 1000, nous pourrions affirmer qu'une eau n'est pas mauvaise, si cette réaction est négative.

Essai avec l'hématéïne. — La réaction à l'hématéïne, n'étant sensible qu'à partir de 4 millig. p. 1000, ne peut être utilisée.

Notons cependant qu'une eau donnant avec l'hématéïne une réaction positive (virage au bleu de la solution aqueuse rouge) doit être déclarée *toxique*.

Essai avec la formation de sulfure colloïdal.

Dans une éprouvette de 100 centimètres cubes de trois centimètres de diamètre environ, mettons 100 centimètres cubes d'eau, un centimètre de solution de cyanure de potassium à 10 %, dix gouttes d'acide acétique au dixième, et vingt gouttes de solution fraîche de monosulfure de sodium à 10 %.

En observant l'éprouvette dans son axe, au dessus d'un

papier blanc et devant la lumière, il est possible de déceler 0,4 milligramme de plomb par litre, qui donnent une légère coloration brune nettement visible.

A priori, on peut être sûr de déceler par cette méthode 0,5 milligramme de plomb par litre et, si la réaction est négative, on peut affirmer : l'eau n'est pas mauvaise... mais elle est peut-être suspecte.

Pour déceler le dixième de milligramme de plomb par litre, il est nécessaire de concentrer l'eau, aucune méthode n'étant suffisamment sensible pour opérer directement.

Voici donc, pour terminer, la technique à suivre pour affirmer la potabilité d'une eau relativement au plomb :

Dans une capsule blanche de porcelaine, évaporer quatre cents centimètres cubes d'eau au bain marie de préférence ou à défaut à feu nu (sans atteindre l'ébullition) et cesser l'évaporation aux environs de 100 centimètres cubes. Sans laisser refroidir complètement, ajouter dix gouttes d'acide acétique au dixième, un centimètre cube de cyanure de potassium au dixième et vingt gouttes de solution fraîche de monosulfure de sodium au dixième.

Si aucune coloration n'est visible, lors de l'addition de ces dernières gouttes, l'eau contient moins d'un dixième de milligramme de plomb par litre, elle est potable.

En résumé :

Réaction avec le monosulfure.

Directe, sur 100 cc. d'eau	positive : eau mauvaise, saturnine. négative : eau non mauvaise, mais peut-être suspecte, on peut en boire de petites quantités, exceptionnellement.
Après concentration, de 400 cc. à 100 cc. . . .	positive : eau suspecte, si la réaction directe est négative. eau mauvaise, si la réaction directe est positive. négative : eau potable.

Réaction à l'hématéïne.

Directe, sur 20 cc. . . .	positive : eau très mauvaise, toxique. négative : aucune conclusion possible, (l'eau peut contenir moins de 4 millig. de Pb p. 1.000)
---------------------------	--

CHAPITRE III

L'eau javellisée attaque-t-elle les canalisations de plomb ?

Étude de l'action corrosive possible, à l'intérieur des canalisations de plomb, des eaux d'alimentation traitées par différents procédés de stérilisation :

- 1) Javellisation.
- 2) Verdunisation.
- 3) Stérilisation par la chloramine.
- 4) Traitement par le sulfate d'alumine.
- 5) Traitement par le perchlorure de fer.
- 6) Ozonisation.

Conclusion.

Chapitre III

L'eau javellisée attaque-t-elle les canalisations de plomb ?

Nous avons vu page 19 que M. Lamarque, à la suite d'expériences personnelles, affirme que l'eau javellisée attaque les canalisations de plomb où elle produit, dit-il, un véritable coup de balai en dissolvant la couche protectrice hydrocarbonatée.

Cette affirmation est grave, car, à elle seule, elle est suffisante pour interdire l'emploi de ce système dans toutes les villes où l'eau doit ensuite circuler dans des canalisations de plomb.

Ayant commencé en 1933 l'étude de l'action des eaux javellisées sur les canalisations de plomb, et possédant alors quelques résultats, mon Maître, M. le Docteur Guérithault, fit une communication au Congrès pour l'avancement des Sciences tenu à Nantes en 1933, par le Docteur Desclaux.

Cette communication nous valut l'honneur d'une réponse de M. Bunau-Varilla, interviewé à ce sujet par le « Siècle Médical ». En voici la reproduction : (1)

« Vous me demandez mon opinion sur la communication de M. le Dr Guérithault et Vailland qui ont signalé au Congrès de l'Association Française pour l'avancement des Sciences, à Nantes, le danger de la javellisation parce que disent-ils, le chlore attaque le plomb et peut être la cause d'une intoxication latente. Voici ma réponse :

Dans l'immense majorité des cas, en France, pays cal-

(1) Bunau-Varilla. In : Siècle médical. 1^{er} octobre 1935.

caire par excellence, l'eau dépose dans les tuyaux du carbonate de chaux et n'attaque pas leurs parois. Bien plus, elle les revêt d'un enduit protecteur.

Toutefois, quand l'eau provient de pays dépourvus de calcaire et contient de la silice en solution, le contraire arrive, les tuyaux de fer sont attaqués et les tuyaux de plomb peuvent l'être aussi... cette attaque des parois des tuyaux est donc indépendante du chlore. On ne saurait par suite incriminer le chlore excepté avec une javellisation mal faite où l'excès de chlore laissé à dessein n'aura pas été absorbé par le deuxième traitement à l'hyposulfite de soude.

...En France, depuis la première application au service civil à Reims, par le Dr Techoueyres en 1924, de la méthode que j'avais découverte à Verdun, en 1916, la Verdunisation, qui n'a rien de commun avec la javellisation, sauf l'emploi du chlore, s'est énormément développée.

Elle est basée sur une purification immédiate et complète du chlore, employé en doses de beaucoup inférieures à ce que l'eau absorbe naturellement par les métaux qu'elle contient (métalliques ou organiques).

Avant de circuler dans un tuyau, l'eau est donc absolument libérée de tout chlore actif. Il est sous une forme analogue au chlorure de sodium et ne peut attaquer les métaux.

...En résumé, on peut affirmer que la verdunisation n'expose en aucune manière les tuyaux de fer et de plomb à la corrosion par le chlore comme pourrait le faire une javellisation mal réglée. »

Dans cette réponse, M. Bunau-Varilla fait d'abord remarquer que l'attaque des tuyaux de plomb peut être provoquée indépendamment du chlore. Nous n'en doutons pas. L'empoisonnement de la Famille d'Orléans au Château de Claremont en 1849 ne fut certainement pas causé par la javellisation !

Cependant, cette remarque juste de M. Bunau-Varilla montre le point faible des expériences de M. Lamarque, dont nous avons donné le compte rendu exact page 19.

Evidemment, l'eau javellisée de M. Lamarque a dissout du plomb, mais de l'eau non javellisée en aurait peut-être dissout tout autant ? Rappelons en effet les expériences de Gautier et ses conclusions : (1)

Dans un tuyau de plomb neuf, de 80 mètres de long Gauthier fait séjourner 20 litres pendant 10 jours. Il trouve :

avec eau de la Seine : 0 milligramme 13 et 0 millig. 11 par litre

avec eau de la Dhuis : 0 milligramme 10 par litre.

Même expérience, dans un tuyau usagé de mêmes dimensions :

plomb métallique : 0 milligramme 379 par litre

bicarbonate de Pb : 0 milligramme 601 par litre

Donc : dans tuyau usagé, trois fois plus de plomb que dans tuyau neuf.

Conclusions : 1) les diverses eaux potables empruntent aux tuyaux de plomb dans lesquels elles séjournent, même s'ils sont incrustés de sels calcaires, une quantité de métal toxique en général minime.

2) Cette quantité varie avec les eaux, elle augmente avec les eaux de plus en plus pure et avec l'aération du liquide ; elle peut devenir surtout dangereuse avec les eaux de pluie et les eaux distillées.

3) Il est imprudent de boire ces eaux lorsqu'elles ont séjourné quelque temps dans des tuyaux neufs ou vieux, particulièrement en présence de l'air.

Muller également a étudié l'action de l'eau sur le plomb, (2) il a démontré que l'oxygène et l'acide carbonique étaient la cause de l'attaque de ce métal par les eaux.

Muller a trouvé que l'eau distillée contenant 0,35 % d'Oxygène sans CO ne dissout pas le plomb, la même eau distillée à 0,14 % de CO² attaque sensiblement ; à 0,60 % l'attaque est rapide puis elle diminue à partir de 1 % de CO² pour redevenir nulle vers 1,5 %.

(1) A. Gautier. Le Cuivre et le Plomb. Librairie Baillière et fils, p. 153 et 159, 1883.

(2) F. Coreil. L'eau potable. Baillière et fils, édit., p. 81 et 82. 1896.

Cette attaque du plomb par l'eau distillée varie avec sa teneur en oxygène et en CO^2 ; et l'eau distillée renfermant 2 volumes de CO^2 pour 1 volume d'oxygène acquiert son maximum d'action sur le plomb.

M. Bunau-Varilla a donc bien raison de dire que l'eau sans chlore peut dissoudre le plomb des canalisations ; mais après les expériences que nous avons relatées au Congrès de Nantes, et surtout après celles qui vont suivre, aucun doute ne reste permis quant à l'action corrosive certaine des eaux javellisées.

Et M. Bunau-Varilla nous répond que nous avons mal javellisé.

Nous croyons pourtant avoir agi correctement en mettant 0,4 milligramme de chlore par litre, chiffre qui ne donnait à l'eau ainsi traitée aucun goût perceptible de chlore, et sensiblement égal au test de chlore de notre eau ; et puisque M. Bunau-Varilla admet que l'eau mal javellisée attaque le plomb, cela accroît singulièrement les risques d'une mauvaise javellisation. Nous nous souvenons pour notre part avoir bu dans une station balnéaire une eau ayant un goût très prononcé d'eau de javel. . et nous pouvons affirmer aujourd'hui que cette eau nous a fait ingérer des petites quantités de plomb.

Enfin, M. Bunau-Varilla affirme que le procédé de son invention, la verdunisation, ne peut pas attaquer les canalisations de plomb. Nous verrons plus loin les résultats de nos recherches à ce sujet.

Voici maintenant le compte-rendu de nos expériences.

I. — Javellisation

Nous nous sommes procuré un tuyau de plomb usagé, ayant servi pendant de nombreuses années au transport de l'eau. A l'intérieur en effet, une épaisse couche carbonatée attestait cet usage. Longueur du tuyau : cinq mètres. Diamètre intérieur : 17 millimètres.

Pour assurer la circulation, tout en opérant sur un volume d'eau réduit, nous avons réalisé un système cons-

titué par une petite hélice, mue par un moteur électrique, qui aspirait l'eau dans une branche du tuyau recourbé en U pour la déverser dans l'autre branche.

Première expérience.

Pour avoir d'abord une idée de l'action de l'eau javellisée sur notre tuyau, nous avons opéré avec deux litres d'eau, dont l'un était fortement javellisé puisqu'il contenait cinq gouttes d'eau de javel du commerce, soit environ 8 milligrammes de chlore. Après 32 heures de circulation, dosage du plomb par la méthode de Fauconnier.

Résultats.

Le litre d'eau pure contenait un dixième de milligramme de plomb, le litre fortement javellisé : deux dixièmes.

Voici donc un premier résultat ; le fait d'ajouter 8 milligrammes de chlore à un litre d'eau a doublé la quantité de plomb dissoute.

Ce résultat n'est pas applicable à la javellisation car jamais les doses de chlore utilisées n'atteignent huit milligrammes par litre.

Cette première expérience nous conduit donc à la deuxième où, cette fois nous allons javelliser correctement notre eau.

Deuxième expérience.

Nous opérons avec six litres.

Ces six litres ont été prélevés en Loire, en amont de Nantes et ont été filtrés sur coton hydrophile.

Nous avons javellisé le litre n° 1 avec 0 millig. 15 de chlore

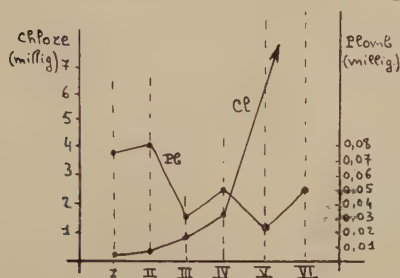
»	n° 2	»	0	»	31	»
»	n° 3	»	0	»	79	»
»	n° 4	»	1	»	58	»
»	n° 5	»	6	»	34	»
»	n° 6	»	15	»	85	»

Les deux premiers litres étaient javellisés au-dessous du test de chlore. Nous avons fait circuler chaque litre pendant trente deux heures, puis nous y avons dosé le plomb. Nous avons trouvé :

dans le litre n° 1 : 0 millig. 075 de Pb

»	»	n° 2 : 0	»	08	»
»	»	n° 3 : 0	»	03	»
»	»	n° 4 : 0	»	05	»
»	»	n° 5 : 0	»	025	»
»	»	n° 6 : 0	»	05	»

Représentons ces résultats par un graphique : Il appa-



rait nettement qu'il n'y a pas proportionnalité entre les quantités de plomb dissoutes et les quantités de chlore ajoutées à l'eau. Les deux premiers litres, bien que renfermant très peu de chlore ont dissout des quantités de plomb

plus importantes que les autres litres, et aux derniers litres, contenant des doses énormes de chlore, ne correspondent pas de grandes quantités de plomb. C'est tout ce que nous apprend cette deuxième expérience et c'est peu. Nous avons donc été conduit à mettre sur pied une troisième expérience, mieux dirigée que les précédentes, afin de mettre en évidence d'une manière catégorique, l'action dissolvante des eaux normalement javelisées, à l'intérieur des canalisations de plomb.

Troisième expérience.

Nous nous sommes procuré pour cette troisième expérience deux nouveaux tuyaux de plomb, l'un neuf, l'autre usagé et ayant servi au transport de l'eau dans une grande ville.

C'est à dessein que nous n'avons pas utilisé le tuyau usagé qui nous avait servi dans les expériences précédentes pensant que la couche carbonatée avait pu être endommagée par les nombreux passages d'eau chlorée.

Nous voici donc en possession de deux tuyaux de dimensions suivantes : tuyau neuf, longueur 5 mètres ; volume intérieur, 550 centimètres cubes. Tuyau usagé : longueur 5 m. 50 ; volume intérieur, 320 centimètres cubes.

Cette fois, nous avons décidé d'abandonner le système à hélice qui assurait la circulation de l'eau.

En effet, en outre des multiples ennuis causés par cette circulation : surveillance, mise au point difficile, circulation difficilement identique pour tous les litres, etc... nous avons remarqué que la circulation ne sert à rien. Par contact l'eau dissout tout aussi bien le plomb et ainsi, nous sommes plus sûrs d'avoir affaire à une action chimique et non mécanique.

Résultats.

Après avoir lavé plusieurs fois les tuyaux avec de l'eau pure, nous avons fait séjourner pendant 48 heures une quantité suffisante d'eau pure pour remplir les tuyaux. Après ce séjour, un dosage a montré que l'eau contenait quatre dixièmes de milligramme par litre. Or c'est précisément la dose de plomb que nous avons trouvé dans l'eau pure elle-même. Remarquons en effet que cette eau pure était prélevée à notre robinet de service d'eau particulier, alimenté par un bac où l'eau est maintenue à niveau constant par un groupe moto-pompe électrique, toutes les canalisations de ce service étant en plomb.

Pour toutes nos expériences, nous allons donc adopter pour zéro cette teneur en plomb de « l'eau pure » : quatre dixièmes de milligrammes.

Et voici les résultats obtenus avec le tuyau usagé :

N° de l'expérience	Eau mise en contact	Plomb dissous
1	Eau pure	0 1/10 de millig.
2	Eau pure	0 » »
3	Eau javellisée II g	4 » »
4	Eau javellisée X g	6 » »
5	Eau pure	0 » »
6	Eau javellisée C g	2 » »
7	Eau pure	0 » »
8	Eau javellisée II g	6 » »

L'eau était javellisée par des gouttes d'eau de javel à 1°,2 chlorométrique, nous avons indiqué le nombre de ces gouttes ajoutées par litre d'eau.

Les résultats exprimés en dixièmes de milligramme de plomb par litre sont exacts à 10 o/o près. Les dosages étant faits colorimétriquement, c'est volontairement que nous n'avons pas tenu compte des très faibles différences de colorations qui existaient entre les tubes 1, 2, 5 et 7. Seules, les grosses différences, allant du jaune clair pour les tubes 1, 2, 5 et 7. au brun foncé pour les tubes 3, 4 et 8, nous intéressaient.

Résultats obtenus avec le tuyau neuf :

N° de l'expérience	Eau mise en contact	Plomb dissous
1	Eau pure	0 1/10 de millig.
2	Eau pure	0 » »
3	Eau javellisée 11 g	2 » »
4	Eau javellisée X g	0 » »
5	Eau pure	0 » »
6	Eau javellisée C g	0 » »
7	Eau pure	0 » »
8	Eau javellisée 11 g	0 » »

Conclusion.

Que s'est-il passé ?

L'examen des chiffres le montre clairement.

Dans le cas du tuyau usagé, nous voyons 1 et 2 que l'eau pure ne dissout pas de plomb (cette eau est sans doute déjà saturée de plomb par suite de son séjour dans les canalisations de notre service d'eau particulier).

Javellise-t-on l'eau, normalement ? N° 3 : nous trouvons du plomb. Et si l'on revient à l'eau pure nous n'en trouvons plus, pour en retrouver ensuite, si l'on javellise à nouveau.

Dans le cas du tuyau neuf, les résultats ne sont pas les mêmes : Comme avec le tuyau usagé, les deux premiers contacts d'eau pure ne dissolvent pas de plomb ; la première eau javellisée en dissout un peu (moins que dans le vieux tuyau), mais après nous ne retrouvons plus jamais de plomb. que ce soit avec l'eau javellisée ou non.

Il faut donc bien admettre que l'eau javellisée dissout la couche carbonatée qui garnit l'intérieur des tuyaux de plomb.

Nous avons vu en effet cette dissolution se manifester d'une manière à peu près constante dans le tuyau usagé, garni d'une épaisse couche de carbonate de plomb. Si nous avons continué à y faire circuler de l'eau javellisée, nous aurions vu certainement au bout d'un temps indéterminé, la dose de plomb dissout tomber à zéro : toute la couche aurait été dissoute par l'eau javellisée.

Dans le tuyau neuf, cette couche était loin d'égaler celle du tuyau usagé ; l'atmosphère humide n'y avait déposé qu'une mince pellicule carbonatée. Deux gouttes d'eau de javel à 1°2 chlorométrique diluées dans un litre d'eau ont suffi pour balayer cette pellicule entière. Plus rien n'est resté, les eaux javellisées suivantes n'ont plus rien trouvé.

Ces faits, qui nous sont révélés au laboratoire, se reproduisent évidemment à une plus grande échelle partout où il y a des tuyaux de plomb et partout où l'on javellise l'eau *avant* son passage dans ces tuyaux.

Il n'est pas exagéré de conclure que les phénomènes relatés ici se reproduisent avec une plus grande intensité dans toutes les canalisations urbaines.

Il suffit, pour s'en rendre compte, de considérer nos tuyaux de laboratoire, où l'eau stationne simplement pendant quarante-huit heures, sans le moindre mouvement ; si ce n'est le mouvement brownien... et de penser aux canalisations urbaines où l'eau parcourt parfois de grandes distances, de la canalisation centrale au robinet d'utilisation et cela sous pression, souvent pendant plus de quarante-huit heures dans les petites villes à faible débit horaire.

Notre étude ne serait pas complète, si, après avoir accablé la Javellisation Urbaine d'un préjudice aussi grave, nous ne cherchions pas à savoir si les autres procédés de stérilisation actuellement employés par les villes, ne sont pas également nuisibles.

Successivement, nous allons maintenant examiner comment se comporte la couche carbonatée de notre tuyau usagé, vis-à-vis d'eaux stérilisées par verdunisation, par

la chloramine, par le sulfate d'alumine, par le perchlore de fer, enfin par l'ozone.

II. — Verdunisation

La verdunisation, ou auto-javellisation imperceptible, de M. Bunau-Varilla consiste à stériliser l'eau par des quantités infimes de chlore dont l'addition est suivie d'un brassage vigoureux.

Pendant la dernière guerre, les soldats remplissaient des grands sacs imperméables qu'ils suspendaient à une branche et, après avoir ajouté la quantité voulue de chlore, sous forme d'eau de javel, ils se livraient à une partie de boxe dont le sac faisait tous les frais, au grand avantage de la verdunisation.

Actuellement, le procédé de brassage est industrialisé et des pompes rotatives se chargent de cette opération. On trouve tous les détails de la verdunisation dans plusieurs livres de M. Bunau-Varilla.

La dose de chlore verdunisant est fixée à un décimilligramme par litre d'eau claire. Dans nos expériences précédentes, nous n'avons jamais utilisé de dose aussi faible puisque la plus réduite fut de près de quatre décimilligrammes par litre.

Résultats.

L'eau verdunisée n'a pas dissout plus de plomb que l'eau naturelle.

Ce résultat fut acquis par la même méthode que celle employée dans nos expériences avec la javellisation. Après avoir brassé fortement un litre d'eau auquel nous avons ajouté un décimilligramme de chlore sous forme d'eau de javel diluée nous avons mis en contact cette eau verdunisée avec le tuyau de plomb usagé, pendant 48 heures, et le dosage colorimétrique final a montré une coloration pratiquement identique à celle obtenue dans les mêmes conditions avec de l'eau non verdunisée.

Conclusion. La verdunisation est inoffensive, quant à l'attaque interne des canalisations de plomb, et cela peut s'expliquer par la très petite quantité de chlore exigée, qui se trouve instantanément absorbée par la masse des matières organiques, en raison du brassage énergique inhérent à la méthode de M. Bunau-Varilla. Nous sommes donc tout à fait d'accord avec M. Bunau-Varilla.

III. — Stérilisation par la chloramine

La chloramine, (paratoluène sulfamide chloro sodique) se présente sous la forme d'une poudre blanche dont la solution aqueuse est douée d'une activité bactéricide considérable. C'est ainsi qu'elle tue le bacille typhoïde à la dilution de 1 pour 30.000 et le colibacille à la dilution de 1 pour 18.000

On recommande, pour la stérilisation des eaux de boisson de mettre un gramme de chloramine dans cent litres d'eau, soit 10 milligrammes par litre. Pour connaître la correspondance en chlore, nous avons dosé un échantillon de chloramine, pour lequel nous avons trouvé la valeur de quatre milligrammes de chlore pour dix milligrammes de chloramine.

La stérilisation de l'eau par la chloramine correspond donc à une javellisation, à raison de quatre milligrammes de chlore par litre.

Cette dose correspond sensiblement à vingt-cinq gouttes de solution d'eau de javel du commerce diluée au dixième, et, si l'on se reporte à notre troisième expérience, on voit que pour dix gouttes de cette solution, l'eau javellisée a dissout six dixièmes de milligramme de plomb. Il était à prévoir que l'addition de dix milligrammes de chloramine par litre d'eau amènerait une dissolution de la couche interne du tuyau de plomb et de fait, nous avons constaté, dans les mêmes conditions que pour notre troisième expérience, une dissolution voisine de cinq dixièmes de milligramme de plomb.

Puisque l'activité bactéricide de la chloramine est si considérable il nous semble donc, préférable, chaque fois que l'eau ainsi stérilisée devra séjourner dans des canalisations de plomb, de réduire la dose de chloramine aux proportions de la verdunisation, et d'assurer ensuite un brassage énergique de la masse. Avec cette proportion, nous serons également certains d'avoir une eau exempte de goût, ce qui n'est pas toujours le cas avec la dose de 1 gramme de chloramine pour 100 litres d'eau.

(La dose de chloramine correspondant à la verdunisation est environ de vingt-cinq milligrammes pour cent litres d'eau limpide).

IV. — **Traitement des eaux par le sulfate d'alumine**

Le sulfate d'alumine est utilisé dans certains cas, pour purifier et clarifier les eaux troubles ou boueuses, afin d'en permettre la consommation.

On ajoute en moyenne quarante milligrammes de sulfate d'alumine pour un litre d'eau, le mélange se fait par agitation puis on laisse flocculer pendant douze heures environ. L'eau est ensuite filtrée sur sable et peut être ainsi consommée.

La floculation ne se fait bien qu'en milieu à ph compris entre 5,5 et 6,9.

Contact avec le tuyau de plomb.

Nous avons vu que l'eau naturelle dont nous nous servons contient déjà du plomb, environ quatre dixièmes de milligramme par litre. Le traitement de cette eau par le sulfate d'alumine élimine complètement ces traces de plomb. Cinquante milligrammes de plomb sont même complètement éliminés par cinquante milligrammes de sulfate d'alumine, et cela nous permet d'affirmer en passant que le traitement des eaux de boisson par le sulfate d'alumine prive celles-ci de tout le plomb qu'elles sont susceptibles de contenir.

Nous allons donc mettre dans notre tuyau de plomb une eau absolument dépourvue de plomb, et, pour comparer son action avec une eau javellisée, il nous a suffi de faire séjourner successivement ces eaux : d'abord de l'eau javellisée puis de l'eau traitée par le sulfate d'alumine, puis de l'eau javellisée à la même dose que la première.

Résultats : Après 24 heures de séjour, la première eau javellisée contenait *huit* dixièmes de milligramme par litre, l'eau traitée par le sulfate d'alumine : *quinze* dixièmes et la dernière eau javellisée : *six* dixièmes.

Or, l'eau javellisée contenait avant de pénétrer dans le tuyau quatre dixièmes de millig. de plomb ; ont donc été dissous dans le tuyau :

Trois dixièmes de millig. par la première eau javellisée			
Quinze	»	»	par l'eau au sulfate d'alumite
Deux	»	»	par la deuxième eau javellisée

Conclusion : Le traitement par le sulfate d'alumine doit être proscrit chaque fois que l'eau doit ensuite séjourner dans des canalisations de plomb.

V. — Traitement des eaux par le perchlorure de fer

Résultats sensiblement identiques à ceux obtenus précédemment avec le sulfate d'alumine : le perchlorure de fer, utilisé à des doses variant de 20 à 50 milligrammes par litre débarrasse l'eau de ses impuretés et du plomb qu'elle contient. L'eau ainsi traitée attaque les tuyaux de plomb plus violemment que l'eau javellisée.

VI. — Ozonisation

L'ozone est une sorte d'oxygène condensé dont les molécules en renferment trois atomes. C'est un oxydant très puissant qui exerce son action antiseptique sur les for-

mes végétatives des bactéries. à condition que l'eau soit limpide, ce qui exige la clarification préalable dans les grandes installations urbaines.

L'idée première de la stérilisation par l'ozone paraît appartenir à Méritens (1886). En 1891 des expériences suivies ont été faites par Frohlich, puis par Olhmüller, avec le concours de la Maison Siemens et Halske.

Le mode de production utilisé est la condensation de l'oxygène de l'air par l'effluve électrique. L'eau, qui en dissout 26 milligrammes par litre à $+ 15^{\circ}$ est parfaitement stérilisée et l'ozone, état moléculaire particulier de l'oxygène, apporte à l'eau des traces d'oxygène qui ne peuvent que modifier favorablement l'état chimique de l'eau.

L'eau ozonisée attaque-t-elle les canalisations de plomb ?

Nous avons vu page 66, les conclusions de Gautier relatives à l'attaque des conduites de plomb par les eaux : La quantité de plomb dissoute par une eau, dit-il, dépend de la nature de cette eau ; Elle augmente avec les eaux de plus en plus pures, et avec l'aération du liquide.

Or..., l'emploi de l'ozone, dit Ogier (1), présente l'avantage d'aérer énergiquement l'eau et de la rendre plus saine et plus agréable pour la consommation.

La conclusion est formelle : une eau ozonisée dissout plus de plomb que la même eau non ozonisée.

Est-ce là un danger pour le public ? et les partisans de la verdunisation vont-ils s'écrier : Ce n'est pas la verdunisation qui attaque les tuyaux de plomb mais l'ozonisation !

Pour répondre à cette question, nous avons voulu nous rendre compte de la quantité de plomb que l'on trouve dans l'eau d'une ville ozonisée et, à cet effet, nous nous sommes procuré deux litres d'eau prélevés à Nice, le matin, à un robinet de distribution d'un appartement de la rue du Congrès.

(1) Ogier J. et Ed. Bonjean. L'Eau. Chimie. Baillièrre et fils, édit. p. 425, 1906.

L'analyse a révélé la présence de deux centièmes de milligramme par litre.

C'est là une dose insignifiante, inférieure à celle que nous avons trouvée dans l'eau distribuée à Nantes, qui est incapable de provoquer le saturnisme chronique, même en en buvant plusieurs litres par jour.

Conclusion

Aux causes déjà connues de longue date qui provoquent le saturnisme chronique d'origine hydrique, viennent s'ajouter aujourd'hui certains traitements chimiques de l'eau en vue de sa stérilisation.

L'étude précédente vient de montrer que deux procédés de stérilisation sont sans danger, quant à l'attaque des canalisations de plomb par les eaux stérilisées ; ces deux procédés : la Verdunisation et l'Ozonisation sont les plus fréquemment utilisés dans les villes françaises.

Mais d'autres procédés : la Javellisation, le traitement par le sulfate d'alumine, par le perchlorure de fer, fournissent une eau corrosive qui décape l'intérieur des canalisations de plomb en dissolvant la couche carbonatée qui s'y trouve habituellement.

Ces méthodes doivent donner lieu à une surveillance sérieuse de la teneur en plomb des eaux distribuées par les canalisations urbaines.

Bibliographie

Nous complétons ici la bibliographie donnée au cours de la rédaction, par une bibliographie générale relative au saturnisme, et aux procédés de stérilisation des eaux de boisson.

1. — F. ALBORNOZ. — La désinfection del agua de las piletas por la cloracion. (Rev. Med. del Rosario. 24 p. 1173-1180 Nov. 1934).
2. — ALTMANN et NOWOTNY. — Intoxication saturnine atypique par ingestion d'eau distribuée par des conduites de plomb. (Wien. Klin. Wochens. T. 48 n° 20 p. 613-615. 15-5-36. In : La Presse Médicale n° 93 18 nov 1936).
3. — ANDRIEUX et R. PATAY. — Appareil à prélèvement d'eau. (Société de Médecine publique et de Génie Sanitaire, séance du 25 mai 1932).
4. — E. ARBINET LA BASSEDE. — Eau potable et javellisation. (Strasbourg Médical n° 4 Février 1933).
5. — J AUB. — Le comportement biochimique du plomb dans l'organisme. (The Journ of the Américan méd. Assoc. t. 104 n° 2 12 janvier 1935. In : La Presse Médicale n° 33 24 avril 1935).
6. — L BACCIALONE. — L'épuration des eaux de boisson à Vientiane. (Bull. de la Soc. Médico-Chir. de l'Indochine, séance du 21 mars 1935 tome XLII n° 2 févr. mars 1935).

7. — E BARTH. — Chlorbindungsvermögen und Kaliumpermananganatverbrauch von Wasser und Abwasser (Arch. F. Hyg. 104 p. 318-319 1930).
8. — BARTHE. — Toxicologie chimique ; Vigot édit. p. 197-1918.
9. — Major E. BARTOW et R. LEGENDRE. — La chloration : Procédé de stérilisation des eaux par le chlore liquide. (L'eau ; 11^e année, série de guerre n° 37 p. 1 15 août 1918).
10. — E. BEDIER et F. GUICHARD. — Contribution à l'étude et à la Verdunisation (procédé Bunau-Varilla) des eaux de distribution de la ville de Donola. (Annales de Médecine et de pharmacie coloniale T. XXX n° 2 avril, mai juin 1932).
11. — B. BEHRENS et H. TAEGER. — Quantitative bestimmung der bleianscheidung in Harn geaumer und belikrankter mit diphenylthio-carbazon (Ztschr. f. d. ges. exper. med. 96, p. 282-303 1935).
12. — BERG. — U. Hüttenmannische ztg, 25, p. 201-1893 et Ch. Ztg., 16 p. 181 - 1892.
13. — BERGER STUDENY et ROSEGGER. — Intoxication par le plomb à la campagne (Wiener Klin. Wochenschrift. XLV n° 19 p. 587- 6- 6- 32.
14. — J BLANC et J. BLANCHARD. — La verdunisation Bunau-Varilla à Carcassonne. (Les Imprimeries Gabelle à Carcassonne, 1928).
15. — BLANCHARD. — Saveur et odeur transitoires de certaines eaux, soit naturelles, soit stérilisées par un traitement ozoné ou chloré. (Le mouvement Sanitaire, sept. 1936).
16. — BLAYÆ. — L'épuration de l'eau de Montpellier par le chlore liquide. (57^e Congrès de l'Ass. Française pour l'avancement des Sciences juillet 1933, Chambéry. La Presse Médicale n° 95 nov. 1933),
17. — BOUCHUT. E. — Intoxication saturnine suivie de mort chez un enfant de huit jours, produite par l'eau de Madame Delacour mise sur les gerçures du sein de la nourrice. (Gazette des hôpitaux de Paris, t. XLVI, p. 5 1873).

18. — BOUQUET H. — L'eau et le plomb. (Feuilleton du « Temps » 26-2-1937).
19. — BOURDINIÈRE. — Empoisonnement par le plomb d'origine alimentaire et particulièrement d'origine hydrique. (Bulletin de la Société scientifique de Bretagne Sect. Med. tome II fasc I 1935).
20. — G. BROOKS. — Epuration des eaux résiduaires de nature colloïdale (Annales d'hygiène publique industrielle et sociale n° 5 mai 1936).
21. — BROUARDEL et E. MONY. — Traité d'Hygiène. J. Baillière et fils édit. tome II pages 324-406-411-515-421-437 1906.
22. — M. BROUILLARD. — Saturnisme aigu chez quatre bovidés. (Bull. de l'académie vétérinaire de France T IX n° 2 p. 121-122 février 1936).
23. — BROUSTET TRAISSAC et SARIC. — Sur un cas de saturnisme rural d'origine hydrique (Soc. de Med. et de Chir. de Bordeaux et du S. O. 10 oct. 1935).
24. — BUNAU-VARILLA. — La verdunisation des eaux en autojavelisation imperceptible. (Revue Scientifique n° 6 1927).
25. — BUNAU-VARILLA. — La micro-javelisation automatique et la dysentrie amibienne. (Siècle Médical, juin 1928).
26. — BUNAU-VARILLA. — Extinction par la verdunisation de quatre des principales maladies méditerranéennes. (1^{er} congrès international d'hygiène méditerranéenne ; Marseille 20-25 sept. 1932. Marseille médical n° 30 25 oct. 1932).
27. — BUNAU-VARILLA. — La verdunisation dans la lutte contre la fièvre jaune. (Académie des sciences 26 nov. 1936).
28. — BUNAU-VARILLA. — Les batailles gagnées sur la mort de l'homme par la verdunisation des eaux. (40^e congrès de l'Ass. Française pour l'avancement des sciences. Presse Médicale n° 72, 5 sept 1936).
29. — BUNAU-VARILLA. — Lettre au Ministre de la Santé Publique. In : Le Journal 27 février 1936).

30. — BUNAU-VARILLA — Il n'y a rien d'inexplicable ou de magique dans la verdunisation. (*Siècle Médical*, 1^{er} octobre 1935).
31. — BUNAU-VARILLA. — Réponse à la communication de MM. Guérithault et Vailland faite au Congrès de l'Ass. Française pour l'avancement des Sciences tenu à Nantes en 1935 (*Siècle Médical*, 1^{er} octobre 1935).
32. — CANONNE. — Contribution à l'étude du saturnisme d'origine hydrique à propos de quelques observations inédites relevées en Anjou. (Thèse de Paris, 1936).
33. — CAPDEVILLE. — L'eau d'Angoulême, les causes de sa pollution et leur répercussion sur la morbidité typhique ; trois exemples pratiques d'épuration par javellisation (*Arch. de Med et de Pharm. Milit.* 88 : p. 919-937 Juin 1928).
34. — CHARPENTIER ET STEFF. — Purification des eaux d'alimentation de la ville de Nuits-Saint-Georges. *La Bourgogne Médicale* n° 7 p. 113 1926).
35. — J. CHEYMOL. — Une nouvelle industrie saturnine : la métallisation au plomb. (*La Presse Médicale*, n° 71, 2 sept. 1936).
36. — CLIBERT. — La fréquence relative du saturnisme dans les diverses professions. (*Société de Med. et de Chir. du travail* Séance du 2 avril 1932).
37. — G. COLMET DAAGE. — La stérilisation de l'eau potable par le chlore. (*Bull. Soc. d'encourag. pr. l'Industrie Nat.* 130, p. 340-346, mai 1931).
38. — F. COREIL. — L'eau potable. Baillière et fils édit. p. 81-82 1896.
39. — CRISTAU. — Notes sur l'épuration des eaux de boisson par la javellisation et sur ses applications dans le milieu militaire. (*Arch. de Med. et de Pharm. Milit.* Mars 1932).
40. — DEBES. — L'épuration des eaux de boisson. Les goûts de l'eau stérilisée par le chlore ou l'eau de javel (*Mouv. San.* p 540, 30 sept. 1930).

41. — MME M. DELAHAYE LAWÆSE, G. DE BOM ET A. FRÆLICH. — Trois cas d'intoxication plombique (Société belge de Gastro-entérologie : séance du 4 janvier 1936).
42. — DENECHÉAU et CANONNE. — Le saturnisme hydrique. A propos de huit cas observés en Anjou. Etat actuel de la question. (Bull. Med. n° 47, 21 nov. 1936).
43. — DENIGES. — Procédé d'identification du plomb, sous une forme quelconque, par trois tests microcristallins. Bulletin des travaux de la société de pharmacie de Bordeaux 67^e année tome IV 1929).
44. — DENIGE. — Précis de Chimie analytique (Maloine édit. Paris 1907).
45. — DTENIGES CHELLE et LABAT A. — Précis de Chimie analytique. (Maloine édit. tome II. p. 166 Paris 1930).
46. — DIENERT. — Des goûts de l'eau après traitement par le chlore. (1^{er} Congrès Intern. d'Hyg. méditerranéenne. Marseille 20-25 sept. 1932. Marseille médical n° 30. 25 oct. 1932).
47. — F. DIENERT et P. ETRILLARD — Stérilisation des eaux par le chlore. (Académie des Sciences 11 mars 1929. La Presse thermale et climatique n° 3159 - 1^{er} octobre 1929 Journal de médecine de Paris n° 10, p. 209, 1930).
48. — DIENERT et VANDENBULKE. — Action de l'hyposulfite de soude sur les hypochlorites. (Annales de Chimie analytique, tome II p. 106 1920).
49. — DIENERT et VANDENBULKE. — Etude du goût qui se développe quand on traite une eau contenant de l'acide phénique par du chlore (Le Mouvement Sanitaire n° 61 31 mai 1929).
50. — DIVRY et EVRARD. — Intoxication saturnine par l'eau d'alimentation Paralyse de type similaire chez deux frères. (Bull. med. 4 avril 1936).
51. — DOURIS R. — Toxicologie moderne. Vigot Frères édit. p. 174. 1935.

52. — DUBREUIL G. — De la nocivité supposée du chlore des eaux verdunisées et javellisées. (Gazette heb. des Sciences Med. de Bordeaux n° 4. p. 55, 26 janvier 1936).
53. — M. DUFOUR. — Stérilisation des eaux potables et désinfection des eaux résiduaires par le chlore liquide. (La Gazette de la Santé publique. 3^e année p. 78 avril 1936).
54. — DUY. — Saturnisme par absorption de moût. (Wiener. Klin. Wochen p. 1413. 15 nov. 1935).
55. — FABRE. — Utilisation de la réaction à la dithizone pour le dosage du plomb. (Leçons de Toxicologie. Hermann et Cie édit. Paris. fasc. 293. Tome X p. 40-1935).
56. — FABRE. — Sur la détermination de petites quantités de plomb dans les produits biologiques. - La Presse médicale n° 44 p. 827-828 2 juin 1937.
57. — FAUCONNIER. — Intoxication saturnine par les eaux du Limouzin. Thèse de Toulouse. 1912-1913).
58. — R. FAUQUEZ. — Une question à propos de l'intoxication saturnine. (Sté de Med. légale de France. Séance du 11 mai 1936 in : annales de médecine légale de criminologie et de police scientifique. 16^e année n° 6 juin 1936).
59. — FERRIER. — Attaque des conduites de plomb par les eaux d'alimentation. (Bull. de la Soc. scientifique de Bretagne tome II fasc. 1, 1925.)
60. — FONZES DIACON. — Toxicologie. Maloine édit. p. 103-113, 1930.
61. — GAUTIER. — Le cuivre et le plomb. Bailliére et fils édit. p. 126-150, 1883).
62. — GENDRON. — Le saturnisme à la campagne. Saturnisme par l'eau de puits. (Soc. méd. des hôpitaux, 3 déc. 1926).
63. — GENDRON et AUVIGNE. — Intoxication saturnine accidentelle par une poudre nasale. Troubles urinaires au cours de la colique. (Gazette méd. de Nantes n° 7 1^{er} sept. 1932).

64. — GERBIS. — Directives pour reconnaître l'intoxication professionnelle par le plomb. (Deutsche Medizinische Wochen. N° 16 p. 626-627 15 avril 1932).
65. — GOUJON. — Le problème hygiénique de l'eau. Rapport 1891 annexé à la deuxième séance du 18 mai 1933 rédigé au nom de la commission d'hygiène de la chambre des Députés.
66. — GUENEAU DE MUSSY. — Notes sur plusieurs cas d'intoxication saturnine observés au château de Claremont avec quelques remarques. (Arch. gén. de Med. de Paris tome XX. p. 293-294 1849).
67. — A. GUILLERD. — Purification de l'eau en vacances. (Revue gén. de Med. et de Chir. de l'Afrique du Nord 10 janv. 1930).
68. — GUERITHAULT et VAILLAND. — Etude sur les procédés de stérilisation des eaux et en particulier de la Javellisation. (Gazette méd. de Nantes Oct. 1935).
69. — HEIM AGASSE LAFONT et FEIL. — Enquêtes sur les manifestations morbides présentées par les ouvriers peintres en voiture. (Progrès médical tome XXXV. p. 157 Paris 1922).
70. — HEIM DE BALSAC AGASSE ET LAFONT. — Une cause nouvelle d'intoxication saturnine professionnelle. Enquête dans une usine d'étirage et de tréfilage des aciers. (Le progrès médical n° 8, 25.2.1933).
71. — HUGOUNENQ. — Jevellisation et verdunisation. La saveur des eaux potables (Lyon Médical n° 9 p. 249 3 mars 1929).
72. — HUGOUNENQ. — L'épuration des eaux. Revue générale des Sciences 1933).
73. — IMBEAUX. — La pratique américaine actuelle pour la stérilisation des eaux potables (pré-ammonisation et chlore) Revue d'hygiène, n° 54 p. 271-275 avril 1932).
74. — IMBEAUX. — Efficacité du traitement au chlore des eaux de Chicago. Doses à employer. (Rev. d'hyg. et de Med. préventive avril 1931).

75. — EDJOURDAN et L. ROYER. — Javellisation automatique de l'eau. (La Presse médicale n° 38-p. 447-1918).
76. — KHANN et VOGT — Empoisonnement par le plomb chez les enfants. (The Journal of the American Medical Ass. N° 15 7.10.33).
77. — A. KLING. — La stérilisation des eaux d'alimentation domestique par l'argent métallique. (Académie de Médecine 14-6-32).
78. — KHON-ABREST. — Recherche du plomb dans les muscles et la peau des bovidés en état de saturnisme. (Bull. de l'académie vétérinaire de France — T IX n° 2 p. 122 février 1926).
79. — KHON-ABREST. — Toxicologie. G. Doint édit. 161-167 1934).
80. — A. LABAT. — Recherche du plomb et de l'arsenic dans les eaux potables. (Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux).
81. — LAFONTAINE. — Les signes précoces du saturnisme. (Thèse de Bordeaux 1933-1934).
82. — P. LAMARQUE. — L'épuration des eaux de boisson par la javellisation ne semble devoir constituer qu'un procédé d'exception ou de fortune. (Le Concours Médical n° 48 26 nov. 1933).
83. — P. LAMARQUE. — Prophylaxie des maladies typhiques. Les méfaits de la javellisation et de la verdunisation des eaux potables (Gazette hebdomadaire des sciences médicales de Bordeaux, n° 33 13 août 1933, n° 34 20 août 1933, n° 35 27 août 1933).
84. — P. LAMARQUE. — Les dangers de la javellisation des eaux potables. (Le répertoire médical pratique janvier 1936).
85. — LAMBERT, BANOS et ROTON. — Intoxication saturnine par l'eau de boisson. (Bull. de la Soc. Med. et Chir. de l'Indochine, tome X p. 828 n° 3 1932. In : Archive des Instituts. Pasteur de l'Indochine n° 18 1934).

86. — LE FEVRE DE ARRIC. — Accidents graves de saturnisme par le tabac à priser (bull. acad. Roy. de Med. de Belgique 12 p. 252 19-3 32).
87. — LEPAGE. — Intoxication saturnine provenant des mauvais conduits d'eau. (Bull. de la Soc. med. d'Angers p. 117 5 juin 1901).
88. — LIEBERMANN. — Intoxication saturnine suivant un processus rare (Munchenér med. woch. n° 19 6 mai 1932).
89. — LIÈVRE DR et BRIZARD. — L'eau propre et saine. (La gazette de la Santé publique Décembre 1935).
90. — LITZNER et WEYRAUCH. — Importance du dosage du plomb dans le sang. Un cas d'intoxication professionnelle par le plomb. (Medizinich Klinich n° 12 p. 381 17 mars 1933).
91. — LOMRY GILLET et GUILLAUME. — Quelques javellisations d'eaux non potables. (Soc. belge de biologie, séance du 29 juin 1929).
92. — LOW. — Technical methods of ore analyses. p. 113 1905.
93. — L. P. — L'épuration des eaux de boisson. Avis contradictoires. (Les archives du droit médical et de l'hygiène 1^{er} avril 1934).
94. — G. MACKEY. — Bacteriological findings in chlorinated water supply of large city in tropics. (Indian M. Gaz. 65 p. 381-383 July 1930).
95. — MARGOTTE. — Usine d'épuration des eaux d'alimentation d'Arcachon (Le mouvement sanitaire septembre 1935).
96. — MEILLERE — Le saturnisme. Etude historique, physiologique clinique et prophylactique. (Thèse de Paris 1903).
97. — P. MOUNIER. — Parvianalyse chimique et toxicologique des eaux potables. (Bull. des Sciences pharmacologiques, n° 7 p. 432, 1934).

98. — OGIER et BONJEAN. — L'eau. Chimie. (Baillièrè et fils édit p. 324 1906).
99. — A. ORTICONI. — La verdunisation des eaux, son mécanisme d'action. ses résultats. (1^{er} congrès intern. d'Hyg. méditerranéenne, Marseille 20-25 sept. 1932. In : Médical n° 30, 25 oct. 1932).
100. — A. ORTICONI — Verdunisation des eaux. (L'hygiène sociale n° 65 10 novembre 1931).
101. — OGIER. — Recherche du plomb dans l'urine. (Traité de chimie toxicologique tome I 2^e édition, Doin Paris édit. p. 705-706 1924).
102. — F. PASTEUR. — Epuration scientifique des eaux. (L'hygiène sociale 10 oct. 1932).
103. — PECKER. — Analyse et épuration des eaux en campagne. (Conférence faite à la Faculté de pharmacie de Paris le 17 décembre 1932. In : Bull. trimestriel de l'Ass. Française des officiers pharmaciens de réserve. p. 23 janvier 1934).
104. — PELLE et ARTUS. — Intoxication saturnine par l'eau d'alimentation. (Bull. de l'Acad. de Med. tome 113 séance du 15-1-35).
104. — PELLE et ARTUS. — Intoxication saturnine par l'eau d'alimentation. (Les échos de la médecine n° 4, 15 févr. 1935).
105. — PERDOMO HURTADO. — Un nuevo procedimiento de esterilizacion de las aguas la autojavelizacion imperceptible o sea el metodo de Bunau-Varilla (Revista de Medicina y cirurgica 30 avril de 1927).
106. — PICARD. — De l'extrême fréquence dans nos régions pauvres en calcaire du saturnisme d'origine hydrique et de la difficulté d'en diagnostiquer les formes anormales. (Gazette médicale de Nantes n° 7 juillet 1935) également : Revue de Médecine, mars 1934 et Congrès de l'Ass. française pour l'avancement des Sciences, Nantes, Juillet 1935).

107. — PINARD. — Saturnisme. Troubles de l'appareil digestif, lésé de Burton. (In : Vol. VI p. 82 du nouveau traité de Médecine de Roger Vidal Teissier Paris, Masson, 1925).
108. — A. PIO de RODA. — Further studies on chlorine in purification of water (J. Philippine Islands M. A. 10 : p 326-333 Aug. 1930).
109. — POMETTA. — Le traitement rationnel de l'intoxication saturnine (Rev. med. suisse romande LII n° 5 p. 276. 25 avril 32).
110. — POMETTA. — Le traitement rationnel de l'intoxication saturnine (J. de Med. de Paris 27 oct. 1932).
111. — PORRIT. — Effets cumulatifs des doses infinitésimales de plomb. (British medical journal n° 3. 18 juillet 31).
112. — QUEMAR. — Intoxication saturnine par l'eau d'alimentation à la campagne. (Thèse de Paris. Jouve édit. n° 478 1926).
113. — REISS et TECHOUEYRES. — Sur le mécanisme de la stérilisation de l'eau par verdunisation (Soc. de Biol. de Strasbourg 17 nov. 33).
114. — RIGOT et EMERIC. — Plusieurs cas d'intoxication saturnine d'origine peu commune dans une famille de cultivateurs. (Rev. d'Hyg. n° 4 avril 1927).
115. — R. ROLDAN et GUERRERO. — Verdunizacion de las aguas. (Bol. de Farm. mili. 9 p. 129-133 Mars 1931).
116. — RUDOLFS et ZIEMBA. — L'influence du chlore sur la désinfection des eaux résiduaires (Rev. de Microbiologie appliquée à l'agriculture, à l'Hygiène, à l'Industrie n° 4 p. 255 janv. fév. 1935).
117. — J. SALMON. — La javellisation temporaire d'urgence (Ann. d'Hyg. 8 : p. 713-718 déc. 1930).
118. — SCHRETZENMA. — Sur le mécanisme de l'intoxication par le plomb. (Deutsche Medizinische Wochen. N° 42, 20, 10, 33).

119. M. SEGAL. — Etat actuel de la stérilisation des eaux de boisson. (Thèse de Paris 1935).
120. — SOBERNHEIM et DIETRICH. — Recherches expérimentales sur la valeur de la stérilisation par le chlore des eaux de boisson de la ville de Bern. (Arch. fûr Hygiène und Bakteriologie t. CV fasc. 2 nov. 1930).
121. — STIEFFLER et TRANSCHERT. — Sur un groupe d'intoxications par le plomb dans une habitation par absorption de boisson contenant du plomb. Wiener Medizinische Wochen. LXXXII n° 40 p 1273 1^{er} octobre 1932).
122. — TECOUEYRES — Exposé général de la méthode de purification des eaux, dite de verdunisation (Le Mouvement Sanitaire juin 1928).
123. — THOUVENET, — Intoxication saturnine par les eaux canalisées dans des tuyaux de plomb dans le Limouzin. (Limoges. Imprimerie Guillemet et De Lamotte 1926).
124. — J. C. TRESCH. — The estimation of lead in potable waters and in urin (Analyst. Lond. XLIX p. 124-128 1924).
125. — TREADWELL. DURINGER. GOSCINNY. -- Analyse quantitative. (Donod et Pinat éditeurs, tome II, p. 681, 1912).
126. — VANDER BEJL et GREEF. — Quelques cas d'intoxication par le plomb. (Nederland Tydchrift-Voom Geneskunde- n° 28, 9 juillet 1932).
127. — A. VILLIERS. — Précis d'analyse quantitative. Doin édit. p. 277. Paris 1893.
128. — H. VIOLE et E. ROSE. — Correction de la chloration des eaux de boisson par addition de vin. (Bull. Acad. de Med. de Paris t. III p. 733-739 Mai 1934).
129. — VITRUE. — Traité d'agriculture. Livre VIII chap. VII.
130. — VONDRACEK. — Cas de saturnisme chronique. (Présentation de la malade). — Sté de Neurologie de Prague. Séance du 8 mai 1935 In : Bull. et Mem de la Sté de Neurologie de Paris Décembre 1935).

131. — F. D. WEST. — Récents développements in chloration.
(J. New England Water Works A. 45 : p. 136-141 June 1931).
132. — WEYRAUCH. — Au sujet des intoxications par le plomb par les porte-clés.
(Deutsche Medizinisch. Wochen. N° 23 p. 887. 3 juin 1932).
133. — X... — Les applications du chlore liquide notamment à la stérilisation des eaux potables et la désinfection des eaux résiduaires.
(Le Mouvement Sanitaire sept. 1935).
134. — X... — Les eaux javellisées.
(L'écho des praticiennes n° 233 23 août 1936).
135. — YASUNAGA. — Intoxication saturnine chronique des nourrissons au Japon. (Le Nourrisson 24^e année n° 1 janv. 1936).
-

Thèse pour obtenir le titre de Docteur de l'Université
de Nancy. Mention « Pharmacie »

présentée par Monsieur VAILLAND Albert,
né à Nantes,
le 31 Juillet 1911,
Nationalité française,
et ayant pour titre: Contribution à la Toxicologie du Plomb

Vu

Nancy, le 24 juin 1937,

Le Président de Thèse,
R. DOURIS.

Vu et approuvé,

Nancy, le 25 juin 1937,

Le Doyen de la Faculté de Pharmacie,
M. PASTUREAU.

Vu et permis d'imprimer,

Nancy, le 26 juin 1937,

Le Recteur de l'Académie,
Illisible.
Président du Conseil de l'Université.

NIORT. — IMPRIMERIE NICOLAS. — OCTOBRE 1937
